

Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie

Herausgegeben
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

unter der Redaktion von

Dr. Carl W. Correns

Professor an der Universität Rostock

Zweiundzwanzigster Band

Dritter Teil

Mit 31 Abbildungen im Text

Berlin W 35

Verlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V.

Buchhändlerischer Vertrieb durch die Verlagsbuchhandlung Gustav Fischer in Jena

1937

Die Deutsche Mineralogische Gesellschaft (E. V.) sucht die Mineralogie, Kristallographie und Petrographie in Forschung und Lehre zu fördern, besonders auch die wissenschaftlichen Beziehungen ihrer Mitglieder zu pflegen. Alljährlich veranstaltet sie eine Versammlung mit Vorträgen, Berichten und Exkursionen; ferner gibt sie als eigenes Organ die Zeitschrift „Fortschritte der Mineralogie usw.“ heraus. Die älteren Bände stehen den Mitgliedern zu Vorzugspreisen zur Verfügung. Diese umfangreiche Veröffentlichung bringt hauptsächlich Darstellungen der Fortschritte, die auf verschiedenen Teilgebieten in der letzten Zeit gemacht worden sind, und wird den Mitgliedern unentgeltlich übersandt. Der Jahresbeitrag beträgt gegenwärtig RM. 10.—.

Der Vorstand besteht zur Zeit aus folgenden Herren:

Vorsitzender: Professor Dr. **Paul Ramdohr**, Berlin N 4, Invalidenstr. 43

Schriftführer: Professor Dr. **E. Tröger**, Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule, Dresden.

Schatzmeister: Dr. **R. Thost**, Berlin W 35, Koester Ufer 17.

Zahlungen sind zu richten an den Schatzmeister Dr. R. Thost, oder

an die **Deutsche Mineralogische Gesellschaft**, Berlin W 35,
Postscheckkonto Berlin NW 7, Nr. 112678, oder

Bankkonto Nr. 2227/52 bei der Dresdner Bank, Depositenkasse 52,
Berlin W 9, Potsdamer Str. 24.

Die anomalen Mischkristalle

Von

H. Seifert,

Berlin

Mit 28 Abbildungen im Text

Teil III

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	186
A. Zur Dynamik und Kinetik primärer anomaler Mischkristalle	186
1. Zur Problemstellung und Definition	186
2. Übersicht äußerer Bildungsfaktoren	187
3. Bedeutung der Konzentration des Lösungsgenossen für den Bildungstypus. Erweiterter Fällungssatz	200
4. Phasentheoretisches. Mischungsgrenzen. Das Problem des „Sanduhrbaus“	205
5. Grenzflächenprozesse (Adsorptionsstadium, Überwachsen)	211
6. Speziellere Fragen der Bindungszustände	218
7. Das Kristalltrichtproblem	237
8. Verschiedene Vorstellungen von Bau und „Mischungsmechanismus“ der anomalen Mischkristalle	274
9. Einige Beispiele	280
10. Vergleich mit anderen Einbauarten von Fremdstoffen in Kristallen	296
B. Zur Kenntnis sekundärer anomaler Mischkristalle	303
1. Einteilung der Typen: Bildungsmöglichkeiten	303
2. Kinetik der „Entmischungen“	305
3. Früheste Bildungsstadien. Die „Vergütung“ von Metallegierungen	311
C. Die Eigenschaften anomaler Mischkristalle	323
1. Verhalten bei Röntgendurchstrahlung	324
2. Morphologische Folgeerscheinungen des Fremdstoffeinbaus	331
3. Spezifisches Gewicht	335
4. Mechanische Eigenschaften (Kohäsion und plastisches Verhalten)	336
5. Magnetische Eigenschaften	351
6. Optische Eigenschaften	354
a) Lichtbrechung, Doppelbrechung usw.	354
b) Lumineszenzerscheinungen. Absorptionsspektren	361
D. Vorkommen und Anwendungsmöglichkeiten des Bauprinzips anomaler Misch- kristalle	387
1. Physikalische Probleme und physikalisch-technische Aufgaben	388

	Seite
2. Chemische Fragen (einschl. eines Anhangs über Physiologisch-Chemisches) und kristallchemische Überlegungen	391
3. Bedeutung für Mineralchemie und Geochemie	416
a) Mineralchemische Fragen	417
b) Geochemische Anwendungen	452
4. Werkstoffprobleme der Metallkunde	458
Schlußwort	465
Schriftenverzeichnis	467

Einleitung

Der abschließende III. Teil des Berichts soll sich mit den anomalen Mischkristallen selbst beschäftigen. Nach den umfangreichen Vorstudien, vornehmlich des 2. Teils in (I) und des Teils (II), werden die allgemeinen Darlegungen im Abschnitt A verhältnismäßig kurz und einfach und ohne Schwierigkeiten für das Verständnis der Zusammenhänge sein. Für die Einteilung des spröden Stoffes erschien es zweckmäßig, unmittelbar an die Betrachtungen über den Bildungsmechanismus regelmäßiger Verwachsungen (in Teil II) anzuknüpfen. Es werden da irrige Vorstellungen des Schrifttums richtigzustellen sein, seitdem in Verfolg der richtunggebenden Arbeit von K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (I, 91) der Begriff der anomalen Mischkristalle neu Eingang, doch nur selten seine rechte Anwendung fand. Insbesondere wird uns an der systematischen Klarstellung der vielgestaltigen denkbaren und auch verwirklichtbaren Kristallisationsprodukte gelegen sein müssen. Mögen dann die nachfolgenden Ausführungen einerseits von dem wichtigen Anteil der anomalen Mischkristalle an „unreinen“ Kristallisationsprodukten im weitesten Sinn überzeugen, andererseits dazu anregen, zur Lösung hier auftauchender Aufgaben mehr als bisher sich wachstumskinetischer, auf der sicheren Grundlage kristallstruktureller Überlegungen und Erkenntnisse ruhender Gedankengänge zu bedienen.

A. Zur Dynamik und Kinetik primärer anomaler Mischkristalle

1. Zur Problemstellung und Definition

Wir haben in (II) die Dynamik regelmäßiger Verwachsungen und die Wachstumskinetik entsprechender epigenetischer Aufwachsungen studiert. Den Betrachtungen über den Vorgang der Anlagerung aus isotropem Außenmedium wurde ein mehr oder weniger unlösliches Trägergitter zugrunde gelegt. Diese Einschränkung soll jetzt fallen gelassen werden. Es handle sich nun um eine Mischlösung, die

an dem Stoff des Trägergitters zugleich gesättigt ist; bei Verringerung der Menge des Lösungsmittels kann dieses Gitter also wachsen, während zugleich an der Keimwirkungskatalyse der Grenzfläche in bezug auf die andere Komponente — sie heiße jetzt „Lösungs-genosse“ — nichts geändert ist.

Zwei Vorgänge treten jetzt gekoppelt und in Wettstreit auf, das der Adsorption arteigener Teilchen nachfolgende Wachstum des „Wirtgitters“, wie man sagt, und die orientierte Anlagerung des Lösungs-genossen, des „Fremdstoffes“. Der zweite Vorgang führt wegen des gleichzeitigen Fortschreitens des ersten zur gesetzmäßigen „Einlagerung“ als sog. „Gastkomponente“. Über die Möglichkeit seiner zeitlichen Stufung in einen ersten Adsorptionsvorgang und einen darauf folgenden Keimbildungs- und Wachstumsvorgang sowie über deren wirkliches Eintreten gibt das Weitere Aufschluß.

Alle so entstehenden Kristallisationsgebilde wollen wir „anomale Mischkristalle“ nennen. Es sind das primäre anomale Mischkristalle mit einer „syngenetischen“ Gastkomponente.

Die Art der Koppelung der beiden unlösbar verknüpften Teilvorgänge bringt eine verwirrende Mannigfaltigkeit von Erscheinungen hervor. Soll eine zweckvolle und vollständige klassifikatorische Behandlung aller dieser Kristallisationsprodukte erzielt werden, gilt es, diese Kernfrage des ganzen Problems eingehend zu untersuchen. Eine solche Untersuchung auf Grund der bisher hier gesammelten Erfahrungen und Überlegungen steckt durchaus in den Anfängen. Unseres Wissens unternehmen wir hier den ersten systematischen Versuch dieser Art. Er kann nur einen ersten rohen Überblick verschaffen, aber klar die Lücken und die zu bewältigenden Aufgaben umreißen.

2. Übersicht äußerer Bildungsfaktoren

Eine dynamische Behandlung des Koppelungsproblems wird sich der kinetischen Grundlagen der Einzelvorgänge und ihrer Abhängigkeit von den Bildungsfaktoren zu erinnern haben. Weiter wird man dann fragen, ob und welche Faktoren etwa durch die Koppelung neu entstehen bzw. welche Änderungen in den Abhängigkeitsbeziehungen dadurch bedingt werden.

Wir behandeln wegen der praktischen Bedeutung und in Anbetracht vorhandenen Materials sogleich Lösungen und lassen die äußeren Parameter p und T zunächst außer Betracht, indem wir sie als konstant ansehen.

Man kann wieder zwei Gruppen von Bildungsfaktoren unterscheiden, die durch den Zustand des Außenmediums dargestellten und die durch die kristalline Grenzfläche bedingten.

Der Zustand des Bildungsmediums, der Mischlösung, ist von verschiedenen Teilfaktoren abhängig und hierin komplex. Eine Voraussetzung der ganzen Erörterungen ist naturgemäß die mindestens herrschende Sättigung an dem Stoff des Wirtgitters. Die Konzentration des Teilhabers ist im Grunde von Null bis zum Sättigungswert als variabel in Rechnung zu stellen, wobei Sättigung am Wirtgitter erhalten bleiben soll.

Hier gibt es naturgemäß eine Empfindlichkeitsgrenze des Nachweises einer Einwirkung: es gibt einen „Schwellenwert“ der Konzentration des Lösungsgegnossen. Er muß abhängen von dem Bindungszustand und der Teilchengröße, weil diese die im Bildungsmedium herrschenden Kräfte, damit auch das Bewegungsverhalten der Teilchen mitbestimmen. Es scheint, daß dieser Schwellenwert um so niedriger liegt, je größer die Teilchen und je unspezifischer ihr Bindungszustand.

Nur kurz erwähnt sei die durch die Anwesenheit des Lösungsgegnossen und die von seinen Teilchen ausgehenden Einflüsse gegenüber reiner Lösung veränderte Diffusionsgeschwindigkeit der anwachsfähigen Bauteilchen. Sie rührt nur zum Teil von der geänderten Viskosität der Lösung her, der an sich eine Erhöhung der Übersättigung wiederum zugeschrieben werden kann. Der von K. SPANGENBERG (I, 90) angenommene Grenzfall, daß ein Lösungsgegnosse nur auf diese Diffusionsgeschwindigkeit einwirkt, interessiert hier weniger als alle diejenigen praktischen Fälle, in denen sich diese Wirkung kombiniert mit dem Einfluß auf die Grenzflächenvorgänge. Es sei überhaupt im weiteren von der Diffusionsgeschwindigkeit abgesehen: es seien immer ideale, konstante Bedingungen angenommen, die Diffusion liefere immer soviel nach, wie auf Grund der Grenzflächenvorgänge verbraucht wird. Naturgemäß ist für uns nur die „wirksame“ Konzentration unmittelbar an der Grenzfläche von Belang und Interesse. Daß hierfür der Bewegungszustand der Nährlösung von Belang ist, ist bekannt; bewegter (gerührter) und unbewegter Zustand zeitigen große Unterschiede in den Beobachtungsergebnissen. Im Sinne der gewünschten Konstanz liegt naturgemäß der erstgenannte Zustand.

Das Maß der Löslichkeit ist in verschiedener Hinsicht von Bedeutung. Die absolute Löslichkeit, nicht zuletzt abhängig vom Bindungszustand und chemischen Charakter des Stoffs und seiner Partikel, ist wichtig für die Gestaltung von Keimbildung und W.G. der Kristallflächen. Für die Statistik der konkurrierenden Grenzflächenvorgänge wird es belangreich, von welcher Größenordnung die relativen Löslichkeiten der beiden Teilhaber sind. Dabei ist es naturgemäß weiter von Bedeutung, wie, gemessen an der Sättigungskonzentration, die vorhandene Menge des Lösungsgegnossen überhaupt

ist, ob es sich um vergleichbare Mengen beider oder nur um mehr oder weniger „spurenhafte“ oder „minimale“ „Verunreinigungen“ der Mutterlauge des Wirtkristalls handelt, ob es demgemäß, schon rein statistisch gesehen, ein häufiges oder ein seltenes Ereignis ist, daß ein Teilchen des Fremdstoffs überhaupt konkurrierend an der Grenzfläche auftritt.

Hier spielt nun der Einfluß des Lösungsgenossen auf die Löslichkeit des Wirtgitters überhaupt herein. Sei nur grundsätzlich an die möglichen Fälle erinnert. Löslichkeitsverminderung oder -vermehrung aus den verschiedenen bekannten, wenn auch noch nicht allseitig begründeten oder verstandenen Ursachen: bei Salzen gleiche Ionen oder nicht, Komplexbildung, Elektrolyt oder Nicht-elektrolyt, einer oder beide Teilhaber das eine oder das andere. Besonders bedeutungsvoll ist dabei der Umstand, ob die vorgegebenen Teilchen bei der Mischung unverändert bleiben oder ob neue Arten, etwa durch Komplexbildung, entstehen, die sich hinsichtlich der Grenzflächenvorgänge wieder in anderer Weise und völlig spezifisch verhalten können. Erinnert sei auch hier an die Solvation der Partikel und an die zusätzliche Konkurrenz aus der Adsorption von Lösungsmittelmolekülen an der wirkenden Grenzfläche; in allen praktisch wichtigen Fällen handelt es sich hierbei um polare Molekeln.

Löslichkeitsvermehrung infolge der Anwesenheit eines Lösungsgenossen kann verschiedene Ursachen haben und sollte stets durch Messungen der Zähigkeit, der Leitfähigkeit und anderer mit dem Dissoziationszustand zusammenhängender Eigenschaften bei ionistisch gelösten Substanzen kontrolliert werden. Da kann einmal eine wirkliche Erhöhung der für das Wachstum des Wirtkristalls in Frage kommenden Bauteilchen pro Volumeneinheit der Lösung erreicht sein. Zwar werden sie sich in einem veränderten Kraftfeld in der neuen gemischten Phase befinden und von veränderter Beweglichkeit sein; immerhin sind sie für das Wachstum in gleicher Weise durch ähnlich schnelle Lösung lockerer Bindungen nach Art von Solvation usw. zur Verfügung. In anderen Fällen kann wie im System NaCl-Harnstoff eine Komplexbildung die Ursache beobachteter Löslichkeits-erhöhung sein. Das bedeutet die Bildung neuer Teilchen in der flüssigen Phase, die einen Teil der zum Wachstum des Wirtgitters vorgesehenen Bauteilchen insoweit entfernt, als sie nicht wie in der reinen Lösung zu diesem Wachstum unmittelbar frei zur Verfügung stehen.

Die Wirkung auf das Kristallwachstum des Wirts muß eine verschiedene sein. Einfache Vermehrung der Bauteilchen in der Lösung sollte die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung ganz allgemein erhöhen, Keimbildung wie Flächenwachstum fördern. Vermehrung von Zahl und Art der Teilchen in der Lösung im zweiten Falle ist damit nicht

ohne weiteres gleichbedeutend. Um bei dem genannten Beispiel zu bleiben, so werden voraussichtlich die neu entstandenen größeren, trägeren Komplexe, wenn sie auch leicht zerfallen und in reversiblen Gleichgewicht mit anderen Teilchen der Mischphase stehen mögen, dennoch die Anlagerungswahrscheinlichkeit insgesamt für die stabilen Wachstumsflächen des NaCl, die Würfelflächen, erniedrigen. Einmal, weil sie rein statistisch die Gesamtzahl anlagerungsfähiger Teilchen pro Volumenelement herabsetzen, aber darüber hinaus auch, weil sie selbst für die Adsorption möglicherweise konkurrenzfähige und etwa nicht ganz so leicht wie die Lösungsmittelmolekeln verdrängbare Partner sind. Für beides scheint es, wie wir noch sehen werden, bereits einige experimentelle Hinweise zu geben (wiewohl dies nicht der bisherigen, allgemeinen Anschauung entspricht). — Dabei ist allerdings noch nicht berücksichtigt, daß die Gesamtbilanz beim Kristallwachstum verbrauchter Bauteilchen sich verändert durch das Auftreten neuer, andersartiger konkurrierender Grenzflächenprozesse infolge des Erscheinens bisher (d. h. in reiner Lösung) instabiler Grenzflächen, m. a. W. das Trachtproblem.

Ob in obigem Beispiel derselbe Schluß auch für diese anderen am Endkörper des Wachstums in reiner Lösung nicht stabilen, insbesondere die „unvollständigen“ Flächen wie (111) gilt, ist fraglich. Im Gegenteil, allein wegen des relativen Überangebots der anderen zur Komplexbildung nicht verbrauchten Ionensorte, hier der Cl⁻-Ionen, möchte eine Beförderung des Wachstums solcher Flächen angenommen werden können, relativ zu den so benachteiligten vollständigen Flächen.

Eine Löslichkeitsverminderung durch gleichionige Salze ist von eben dieser besonderen Art der Beeinflussung. Denn sie erhält den einen Partner für den Aufbau des heteropolaren Gitters, während sie die Konzentration des anderen herabdrückt. Für vollständige Flächen muß das eine Erniedrigung der W.G. bedeuten. Für unvollständige jedoch, jedenfalls einionig besetzte, kann man sich relativ eine Förderung versprechen. Das hohe Angebot der einen Ionenart mag gewissermaßen die Überwindung der Energieschwelle¹⁾ statistisch wahrscheinlicher machen, dieses Ereignis also relativ häufiger eintreten lassen als vorher; zwar für die zweite an sich nicht, doch wird sie zur Bildung der notwendigen Paare (STRANSKI, Teil I!) mitgebraucht und mitgeschleppt.

Die Erfahrung scheint diesen Gedankengang zu rechtfertigen. Man hätte darin dann eine neue, erstmalig gegebene Begründung für einen besonderen Typus von Trachtbeeinflussung bei Ionenkristallen zu sehen.

¹⁾ Dieser Begriff ist in der Theorie für diese Flächen zwar nicht eindeutig. Es ist dennoch unmißverständlich, was hier dem Sinne nach gemeint ist.

Ist nicht, wie bei den bisherigen Betrachtungen vorausgesetzt war, eine wachstumsfähige Grenzfläche im Gleichgewicht mit der Mutterlauge vorhanden, so äußert sich der Einfluß, den ein Lösungsgenosse auf den für die kristallgenetischen Vorgänge wichtigen physikalischen Zustand des Bildungsmediums ausübt, noch in anderer, experimentell wie theoretisch ungleich schwieriger zu überblickender Weise. Über die dadurch bedingten und gegenüber reiner Lösung des Wirtkristalls auch veränderten „Übersättigungsverhältnisse“ unterrichten indirekt diejenigen Folgeerscheinungen, deren zahlenmäßiger Erfassung man sich seit längerem immer wieder widmete, ohne zu einem abschließenden Urteil zu gelangen. Hiervon gibt beispielsweise die Darstellung in H. FREUNDLICH'S Kapillarchemie in der 4. Auflage von 1930 (23 a*) ein bezeichnendes Abbild. Diese Erscheinungen sind die Keimbildung, gemessen als Keimbildungsgeschwindigkeit oder Keimzahl (K.Z.), und das Auswachsen von Keimen, gemessen als mittlere Werte einer wenig definierten „Kristallisationsgeschwindigkeit“ (K.G.).

Hinsichtlich der K.Z. sei nur ganz kurz daran erinnert, daß zwar sowohl für unterkühlte Schmelzen als auch übersättigte Lösungen nach einer Anzahl älterer Untersuchungen insbesondere der TAMMANN'Schen Schule eine große Empfindlichkeit gegen die Anwesenheit von Fremdstoffen, gelösten wie suspendierten Teilchen, hierunter auch gänzlich indifferenten wie amorpher Splitter von Glas u. dgl. feststeht; es galt dies sowohl für die K.Z. selbst als auch die Verschiebung des TAMMANN'Schen Maximums. Jedoch wurde ein solcher Einfluß sowohl in positivem als auch negativem Sinne beobachtet. Im Zusammenhang damit ist der Befund häufig, daß instabile Modifikationen in ihrer Bildung begünstigt werden (vgl. unten). Ein engerer Zusammenhang mit der ja fraglos geänderten Viskosität scheint nicht zu bestehen.

Besonders neuerdings ist stärker vertreten die Anschauung, daß die Kernbildung stets nur an das Vorhandensein fremder Teilchen gebunden, somit wesentlich von der Vorgeschichte des Bildungsmediums bedingt und abhängig sei (vgl. die Arbeiten von HINSHELWOOD und HARTLEY (168), BILMANN und KLIT (25), MEYER und PFAFF (256)). Dann wird wohl immer auch ein Zusammenhang mit Vorgängen der Adsorption angenommen und so die Keimbildung im Grunde auf die einfache Fragestellung der heterogenen Katalyse gebracht. Hier münden wir ein in die Theorie von VOLMER (Teil II). Die Wirkung soll durch bestimmte Orientierung der adsorbierten Bauteilchen zustande kommen; zu jeder Unterkühlung von Schmelzen gehört dann auch eine bestimmte Dimension wirksamer Fremdpartikel. In diesem Sinn ist auch das Vorhandensein fremder Verunreinigungen als „aktiver“ Adsorbentien im isotropen Bildungsmedium zur Deutung der Erscheinungen

„spontaner Kristallisation“ aus unterkühlten Flüssigkeiten benutzt worden, um die anscheinend widersprechenden Beobachtungen und Erklärungen (TAMMANN, OTHMER, HINSELWOOD, HARTLEY) zu vereinigen (W. T. RICHARDS (308))¹⁾.

Die Theorie der spontanen Keimbildung von VOLMER brachte die Keimbildungsgeschwindigkeit mit der Keimbildungsarbeit E und der relativen Übersättigung $\frac{c}{c_0}$ (c_0 Sättigungskonzentration) in Beziehung. Sie ließ größenordnungsmäßig erkennen, wie noch bei einer schon als hoch anzusprechenden Übersättigung von einigen Prozent eine fast unvorstellbar lange Zeit im Mittel bis zur Bildung eines Keims vergeht. Das läßt die Ergebnisse der vorher genannten Forscher verstehen, wonach Keimbildung überhaupt nur an das Vorhandensein fremder Teilchen als Keimbildner gebunden schien. Hier tritt die in Teil II behandelte Erniedrigung der Keimbildungsarbeit an Grenzflächen auf, die zur mehr oder weniger schnellen Ausscheidung führt. Der Keimbildungsprozeß ist jedenfalls so im ganzen ein Spezialfall der heterogenen Katalyse.

Wenn man, wie inzwischen A. v. KUTHY (224) in Erweiterung der VOLMERSchen Ansätze und auf dessen Anregung ausführte, die Löslichkeitserhöhung durch fremde Zusätze als Verminderung der relativen Übersättigung faßt, so erhält man rechnerisch wiederum eine starke Verminderung der Keimbildungshäufigkeit. Löslichkeitserhöhende Zusätze wirken also die Keimbildung hemmend, verglichen mit der reinen Lösung unter sonst gleichen thermodynamischen Bedingungen.

Löslichkeitsvermindernde Zusätze wirken scheinbar im Effekt gleich. Doch ist der Hergang und die Erklärung eine wesentlich andere, auch im Sinne der VOLMERSchen Theorie, und wird aus einer Überlegung über das Verhältnis $\frac{W.G.}{K.Z.}$ gewonnen. (Die Darstellung scheint uns für die Aufhellung der komplizierten Verhältnisse keine sehr glückliche.) Serienversuche an Fällungen des schwer löslichen $BaSO_4$ unter Hinzufügung verschiedener Mengen des stark löslichkeitsvermindernden Äthylalkohols belegen auch, daß der Dispersitätsgrad der Fällung mit dessen steigendem Zusatz dauernd zunimmt, bis er schließlich eine klare kolloide Lösung ergibt. M. a. W., bei der starken Übersättigung wird eine so reichliche Keimbildung erzielt, daß jeder Keim in kolloiden Größenordnungen verbleibt. Bei dieser Gelegenheit muß zum vollen Verständnis daran erinnert werden, daß man in den bezeichneten älteren Arbeiten die K.Z. durch die Zahl der sichtbar

¹⁾ Vgl. aber auch das Problem der „Überhitzung“ von Kristallen und des „anisotropen Zustandes“ in Schmelze oberhalb T_s (TAMMANN). [Vgl. auch in (11*).]

ausgewachsenen, „entwickelten“ Keime maß, was unter den neuen theoretischen Gesichtspunkten offenbar ein ganz falsches Bild vermitteln muß.

KUTHY machte auch einige neue Experimente über die bekannte kristallisationshemmende Wirkung hydrophiler Kolloide und anderer hochmolekularer Stoffe (vgl. neueres Schrifttum in (23*), (11*)). Wenn er das Ergebnis kolloider „Lösungen“ statt Fällungen (Bleijodid!) dabei mehr als die Wirkung einer Vergiftung der gebildeten Keime durch Adsorption solcher Substanzen und dadurch gehemmtes Wachstum auffassen will, so ist das schon die umgekehrte Erscheinung wie oben besprochen. Natürlich sind die Beziehungen der wachstumsfähigen Substanz zum Fremdstoff wechselseitig; was zunächst die Keimbildung betraf, äußert sich bei dem später einsetzenden Wachstumsvorgang auch als dessen Hemmung durch eine im umgekehrten Sinn verlaufende Adsorption. Beides wird immer zugleich beobachtbar sein, wenn man ein gegebenes System nur genügend lange Zeit messend verfolgt.

Wenn aus reinen Zuckerlösungen große Kristalle verhältnismäßig geringer Zahl, aus solchen, die durch Kolloide verunreinigt sind, wie technischen Lösungen, auch absichtlich künstlich versetzten, viele kleine Kristalle entstehen, so möchte man das wie oben erklären. Da jedoch in den Versuchen wie auch in der Praxis die Zahl der aus der Luft ruhig niedersinkenden Impfkeime die gleiche ist, so soll das Ergebnis nach DĚDEK und NOVÁČEK (77) eher auf die Wirkung der K.G.-Erniedrigung denn auf die erhöhte K.Z. gehen. In diesem praktischen Beispiel hat man genau das gleiche. Hemmung der K.Z. (bzw. als zeitlich anschließende Erscheinung die stark gesteigerte K.Z.) und stark gehemmtes Wachstum sind genetisch verknüpft.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist vielleicht noch, daß von den Genannten auch an Komplexbildung gedacht wurde. Saccharose bildet in stark übersättigten Lösungen Molekülkomplexe, da zur Ausbildung vollständiger Hydrathüllen die erforderlichen Mengen H_2O nicht zur Verfügung stehen. Die Wirkung der Kolloide wird so vorgestellt, daß ihre Teilchen fehlende Wassermoleküle der Hydrathüllen ersetzen, wodurch die durchschnittliche Größe der Komplexe kleiner sei als in reiner Lösung, die Stabilität nunmehr größer, die Kristallisationsfähigkeit kleiner.

Daß kolloide Fremdstoffe in der gekennzeichneten Weise in zweierlei Richtung wirken, ist aus einer großen Zahl von Arbeiten auf verschiedensten Teilgebieten der physikalisch-chemischen Erscheinungen bekannt, bei denen auch die Einzelercheinungen oft nur schwierig, wenn überhaupt auseinandergehalten werden können (vgl. mehrfach in (11*)).

In der einen Hinsicht erinnern wir etwa daran, daß Gelatine eine Abnahme der mittleren Kristallgröße nach längerer Wachstumszeit bei auskristallisierenden Salzen bewirkt (T. S. ECKERT und W. G. FRANCE (91) für Kupfervitriol, Bleinitrat). Als Beispiel für die andere Erscheinung sei verwiesen auf die beliebten Fällungen von Ag_2CrO_4 oder PbI_2 aus gemischten, mit Gelatine, Agar-Agar u. dgl. versetzten Lösungen (u. a. BOLAM u. Gen. (34)). Aus dem Ergebnis gleichzeitig ausgeführter Leitfähigkeitsmessungen wurde dort sogar geschlossen, daß die Fremdstoffe die Übersättigung in dem Sinne erhöhen und stabilisieren, daß sie Ionen belassen und nicht ein „Sol“ ergeben, d. h. eine kolloidale Fällung, die auch einen Farbumschlag, der nicht beobachtet ist, erwarten ließe. Das, was allgemein als die „Schutzwirkung“ des fremden Kolloids bezeichnet wird, bezieht sich danach auch nicht auf die beiden Prozesse der Keimbildung und des Wachstums der Keime, sondern nur auf den dritten anschließenden, hier bisher noch nicht bedachten, den der Ballung zu größeren Komplexen, der Aggregation. Auch dies ist nicht nur auf die Erhöhung der inneren Reibung zu schieben, sondern hängt wohl wieder mit der durch Adsorption weitgehend verhinderten Umkristallisation zusammen, nachdem nun einmal ein feinstkörniges primäres Ausfallen erzielt war.

Auch für kathodische Metallniederschläge, für deren Korn, ihre Abscheidungs- und Aggregationsformen, lockere wie dichte, waren die gleichen Vorstellungen erfolgreich in Anwendung zu bringen. Immer wieder erwiesen sich derartige Fremdstoffe als von maßgeblichem Einfluß (Arbeiten von FOERSTER, KOHLSCHÜTTER, englische Schule — vgl. in (11*)).

Wie im weiteren derartige Bindungen dann auch recht charakteristische „Bildungsformen“ von Kristallarten ergeben, Einzel- und Aggregierungsformen, in Sonderheit kristallographisch unvollkommene Frühformen („somatoide“ Bildungsformen), hat sich bekanntlich auf dem weiten Arbeitsgebiete von V. KOHLSCHÜTTERS topochemischen Reaktionen gezeigt (vgl. in (11*), Grundsätzliches bei V. KOHLSCHÜTTER (II, 73), auch W. FEITKNECHT (II, 41)).

Nach FISHER-SIMONS (104) scheint man bei Fällungen in Gelen leichter instabile Modifikationen erzeugen zu können. Dies trifft sich in Fortsetzung voriger Gedankengänge mit einer Idee von SAYLOR (II, 138). Ihr zufolge bildet sich auch aus Lösungen eine instabile Modifikation, weil die Oberfläche der gebildeten Keime der stabilen durch Adsorption von Fremdstoffen verschmutzt ist und ihre eigenen Keime sich schneller bilden, wachsen und so zeitweise stabilisieren können. Bei CaCO_3 scheinen experimentelle Belege dafür zu sprechen, daß Alkalikarbonate, wahrscheinlich deren Anionen, adsorbiert werden; z. B. sind Niederschläge von CaCO_3 (BERZELIUS, FRESENIUS) nur sehr schwierig von jenen durch Auswaschen zu befreien. SAYLOR

beschrieb ergänzende Versuche. Er erzeugte CaCO_3 -Niederschläge im Thermostaten bei 60°C durch langsames Eintropfen von schwachen CaCl_2 -Lösungen unter Rührung (während $2\frac{1}{2}$ Std.) zu K_2CO_3 -Lösungen. Er erhielt um so mehr Kalkspat, je weniger konzentriert das Alkalikarbonat war. Zusatz von Alkohol wirkte stark kalkspatfördernd, jedoch lieferte Calciumazetat wiederum nur wenige unkenntliche Kristalle, wahrscheinlich also keinen Kalkspat. SAYLOR schloß aus seinen Versuchen, daß in der Tat Anionen wie Bikarbonat, Azetat, weiter aber auch Harnstoff, organisches Material (Molluskenschalen!) bevorzugt an Kalkspatkeimen adsorbiert würden, wodurch sie deren Wachstum verhindern, während dann Aragonit (oder gar Vaterit) gebildet wird. Analoga sah SAYLOR darin, daß z. B. Gelatine zeitweilig die gelbe Modifikation bei HgI_2 stabilisiert und daß etwa die Elektrolyse einer Sb^{+++} -Lösung die monotrope Modifikation von Antimon liefert.

Nachdem also zunächst die Anwesenheit kolloiddisperser Fremdstoffe eine scheinbare Hemmung der Keimbildung bewirkt hat, also eine Wirkung nach Art eines Schutzkolloids zeigt — die Keime erreichen infolge der Adsorption nicht die „kritische Größe“, d. h. eine stabile wachstumsfähige —, ist als eine spätere Folge das Auftreten einer reichlicheren Zahl ins Sichtbare entwickelter Keime zu sehen, was praktisch tatsächlich als eine Steigerung der K.Z. beschrieben werden könnte. Schon hieraus ist zu ersehen, daß eine Viskositätssteigerung des Mediums nicht alleinige Ursache sein kann. Beispiele sind die Kristallisation von Gips mit Gummiarabikum (MASCHKE-VATER (247)), von Phtalsäure in Anwesenheit einiger Farbstoffe (GAUBERT 119).

In anderen Fällen beobachtet man aber auch (GAUBERT, eigene Beobachtungen) nur eine Steigerung der W.G. der Flächen weniger Kristalle, die ins Gebiet sichtbarer Größenordnung ausgewachsen sind (Bleinitrat mit Methylenblau). Hierbei kann auf Grund veränderter W.G.-Verhältnisse ein Trachtwechsel beobachtet werden.

Dies führt auf die Untersuchung der Frage, wie denn die Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) überhaupt durch fremde Zusätze ganz allgemein beeinflusbar ist.

Eine Erniedrigung der K.G. unterkühlter Schmelzen wurde früher grundsätzlich erwartet und fast immer, doch nicht ausnahmslos bestätigt gefunden (TAMMANN, vgl. auch 23*). Kurz erinnert sei an das zahlenmäßige Ergebnis einiger älterer Arbeiten (H. FREUNDLICH (23*)). Die Verzögerung der Kristallisation durch einen Fremdstoff, ermittelt an unterkühlten organischen Schmelzen, ist durch eine Exponentialkurve ähnlich der Adsorptionsisotherme darstellbar:

$$\frac{G_0 - G}{G_0} = kc^{1/n} \quad \left(\text{oder ähnlich } \ln \frac{G_0}{G} = kc^{1/n} \right)$$

G_0 ist die K.G. der reinen, G die der verunreinigten Schmelze. Unter Berufung auf die Ergebnisse von R. MARC konnte dies als Bildung einer adsorbierten Schicht aufgefaßt werden. Die Gleichung kann erklärt werden, wenn die K.G. proportional der adsorbierten Menge des Fremdstoffs durch die Adsorption vermindert wird. Die TAMMANNsche Deutung von der Erniedrigung der Schmelztemperatur an der Grenzfläche wurde nicht allgemein gut geheißten. Die selten beobachtete Erhöhung der K.G. nur durch Erniedrigung der Zähigkeit zu erklären, ist wohl nicht ausreichend.

H. CASSEL (66) glaubte, hier einen Weg zeigen zu können, indem er sich genauer die Wechselwirkung der von uns hier schon diskutierten Teilvorgänge in der beweglichen Adsorptionsschicht überlegte. Es gibt nach ihm einfach zwei Grenzfälle, entweder Verdrängung des Adsorbens, somit Kondensation, Einfügung in das unterliegende Gitter oder Auflockerung dieses, Aufnahme weiterer Partikel desselben in die Zwischenschicht. Je nach dem Übergewicht eines der beiden Vorgänge hat man, verglichen mit seiner Schmelze, einen Gesamteffekt im einen oder anderen Sinn. — Eine absolute W.G.-Erhöhung, wie es beispielsweise von A. NEUHAUS (1, 70) für {210} und {110} von Steinsalz in wässriger Lösung bei Gegenwart von Harnstoff experimentell gefunden ist, vermag u. E. jedoch so noch nicht erklärt zu werden.¹⁾

Hinsichtlich der Verhältnisse in Lösungen wurden Teilchencharakter und Bindungszustand und die Beziehungen zum Wirtgitter viel zu wenig berücksichtigt. Man konnte sich allerdings auch nur auf wenige Versuchsreihen stützen, darunter die von MARC an K_2SO_4 . Beachtet wurde besonders, daß die Auflösung als reiner Diffusionsvorgang kaum merklich beeinflußt wurde, während die Kristallisation sich als so stark und spezifisch abhängig erwies. Zahlenmäßig war dabei ein dem obigen analoges Ergebnis im großen und ganzen erzielt worden, wobei wiederum an die Kritik in (II), C erinnert werden muß. Schließlich war dies die Veranlassung zur Einführung des Motivs der Adsorption. Grundlegend war dabei der Gedanke, daß es sich nicht um eine die Diffusion nur hemmende Schicht bei dieser Adsorption handele, sondern um recht spezifische Kraftäußerungen von Grenzflächen und verschiedenen Adsorptiven und von konkurrierenden Verdrängungsvorgängen an der Grenzfläche! Insgesamt muß also das Zeitraubende im Wettstreit dieser Vorgänge, verglichen mit der unbehinderten Adsorption der Bauteilchen des Wirtgitters in reiner Lösung, die Ursache der Hemmung, somit der Verlangsamung des Wachstums ab-

¹⁾ Auch NEUHAUS hielt dies für eine im einzelnen nicht aufgeklärte spezifische Wirkung des Lösungsgenossen. Die größere Viskosität der harnstoffhaltigen Lösungen hätte an sich die Diffusion mehr behindern und die schnell wachsenden Flächen bremsen müssen.

geben. Auf weitere Einzelheiten kommen wir zweckmäßig erst in der Diskussion des Trachtkapitels zurück.

Für eine besondere Gruppe von Lösungsgenossen beliebter experimenteller Untersuchungen, für organische Farbstoffe hoher Molekulargewichte, haben gerade neuere Arbeiten aufgezeigt, wie komplex die „gelösten“ Zustände sind. Hier sind die Untersuchungen von Bedeutung, die auf Grund des Studiums der Lichtabsorption und ihrer Veränderung mit der Konzentration, mittels einer lichtelektrischen Präzisionsmethode gemessen, zu anderen als bisherigen Vorstellungen über die Struktur elektrolytischer Lösungen, sonderlich in bezug auf die großen Farbstoffionen, gelangen (G. KORTÜM (213))¹⁾. Zeigten schon für anorganische Salze die bei im Mittel $c = 10^{-2}$ einsetzenden Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz an, daß Störungen der Hydratationskräfte oder gar chemische Wechselwirkungskräfte auftreten und es sich nicht um COULOMBSche Kräfte handelt, indem in allen Fällen die Extinktionskoeffizienten bei hohen Verdünnungen einem konstanten Grenzwert zustreben, der durch die Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel gegeben ist, so zeigten weiter Messungen am Eosinanon und anderen noch viel früher beginnende Störungen an, die in erster Linie auf den zwischen ungeladenen Molekülteilen wirkenden Dispersionskräften stark genäherter Ionen beruhen. Entgegen den COULOMBSchen Abstoßungskräften, unabhängig von der Ladung und wachsend an Zahl mit steigender Konzentration, sollen sich die bei hohen Verdünnungen ionendispers gelösten Farbstoffionen zu Doppelionen und höheren Assoziationen bis zu kolloidähnlichen Mizellen hin zusammenlagern. Diese sind naturgemäß um so größer, je größer schon die Einzelionen sind und je weniger deren Oberfläche durch hydrophile Gruppen abgeschirmt ist. Konstitutive Moleküleigenschaften sind also offenbar weitgehend von Einfluß. Untersucht sind von KORTÜM so Eosin, Methylorange, Orange II, Echtschwarz A, Azorubin S, Kongorot, Benzopurpurin 4B, Tartrazin, Methylenblauchlorhydrat. Naphtholgelb blieb echt dispers gelöst. Bildung assoziierter Ionenpaare oder undissoziierter Moleküle wurde abgelehnt.

Durch Messungen des osmotischen Drucks und von Überföhrungszahlen an sehr reinen wässerigen Lösungen hydrolytisch nicht gespaltener Farbstoffe ($c \sim 0,5\%$) gewann auch C. ROBINSON (313) die

¹⁾ Wie vorsichtig man bei Schlußfolgerungen über den Dissoziationszustand aus Refraktionskurven selbst bei Elektrolyten sein sollte, zeigt beispielsweise die von J. M. SCHERSCHEWER und A. E. BRODSKY (324) ermittelte vollständige Refraktionskurve des Harnstoffs, die sehr ähnlich derjenigen eines Elektrolyten ist, wenn auch naturgemäß in den Kurven des scheinbaren Molvolumens charakteristische Unterschiede zu bemerken sind, die den theoretischen Erwartungen entsprechen.

Deutung von dem Vorhandensein größerer Mizellen, die sich wahrscheinlich in räumlich ziemlich bestimmter Weise, wobei sich konstitutive Eigenschaften des Molekülbaus stark geltend machen, aus einer Anzahl gleicher Farbstoffionen zusammensetzen, in die etwa einige Kationen eingebaut sind. Verschiedene Mizellengrößen mögen in schnell sich einstellendem reversiblen Gleichgewicht stehen. Nach Leitfähigkeitsmessungen desselben Forschers scheint Methylenblau gerade nicht in ionendisperser Verteilung in Lösung vorzukommen, sondern ebenfalls weitgehend Assoziationen zu liefern. — Ganz allgemein ist die Wirkung einer Ionenzufügung anorganischer Salze die einer steigenden Aggregation; vielfach erfolgt dann bekanntlich bereits in noch recht niederen Konzentrationsbereichen eine Ausflockung. Hier ist der Temperatureinfluß recht bedeutungsvoll: Da die Löslichkeit im allgemeinen mit T ansteigt, erwartet man eine beträchtlich geringere Assoziation bei höherer Temperatur. Dies ist auch der Fall. Beispielsweise koaguliert Benzopurpurin 4B bei Zimmertemperatur mit 0,03 n NaCl, bei Siedetemperatur selbst bei 0,1 n NaCl noch nicht, sondern die Lösung bleibt völlig klar!¹⁾

Die geschilderte Bildung von Assoziationsprodukten, insbesondere auch ihre Beeinflussung durch andere Ionen, ist von beträchtlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Gesamtlösung. Alter und überhaupt die Vorgeschichte der Lösungen sind offenbar besonders bedeutungsvoll. Hiervon hängen umgekehrt die kristallbildenden Vorgänge, die uns interessieren, weitgehender ab, als bisher je berücksichtigt ist²⁾.

Die Abhängigkeit obiger Assoziationsvorgänge von der Temperatur ist sonst wenig untersucht. Es ist durchaus denkbar, daß ein Einfluß auf die strukturabhängigen Grenzflächenvorgänge dann im Weiteren stark temperaturabhängig ist, so daß dieser sich den Übersättigungsbedingungen kompliziert überlagert.

Die große Bedeutung der Vorgeschichte möchten wir noch aus Folgendem entnehmen. Vor Jahren hatte W. BILTZ (29) gezeigt, daß die Dialysierbarkeit von Farbstoffen, somit die „kolloide“ Natur ihrer Lösungen, praktisch schon eine Frage der Molekulargröße ist. Moleküle genügender Größe sind nach Versuchen schon ohne Assoziation, ohne Bildung polymerer Moleküle undialysierbar. Natürlich machen sich daneben konstitutive Einflüsse geltend; so wirken z. B. Sulfogruppen stark verstärkend auf die Dialysierbarkeit. Nach den Ver-

¹⁾ Für Benzopurpurin 4B vgl. auch die Arbeiten von WO. OSTWALD (282).

²⁾ Messungen von Diffusionskoeffizienten wurden früher weitgehend zu Schlüssen auf Teilchengröße und somit ihren Zustand in der Lösung benutzt. Der Wert solcher Messungen ist zweifelhaft, und wohl nur unter besonderen Bedingungen zusätzlicher Elektrolytgehalte geben sie einwandfreien Aufschluß — vgl. S. LENHER und I. E. SMITH (237), auch E. VALKO (398) [mit Schrifttum].

suchen (auch bei $\sim 0,5\%$) verhielten sich u. a. die uns hier immer wieder interessierenden folgenden Farbstoffe wie angegeben:

	Atomzahl	Mol. Gew.	dialysierend
Bismarckbraun	30—48	227—350	rasch
Ponceaufarbstoffe	45—55	480—658	ziemlich rasch
Chicagoblau 6 B	88	992	nicht
Diaminblau	88	992	nicht
Kristallviolett	59	470,5	mäßig rasch
Malachitgrün, krist.	51	344,5	rasch
Methylenblau	37	317,5	rasch

Dieses Ergebnis scheint uns mit dem der vorgenannten Untersuchungen wie auch dem der später beschriebenen Anfärbeversuche, die untereinander recht gut übereinstimmen, nur vereinbar zu sein, wenn man eine sehr unterschiedliche Vorgeschichte der verwendeten Lösungen in Rechnung stellt.

Daß insbesondere Farbstoffe in Lösungen bei heteropolaren Salzen hohe Übersättigungen hervorrufen und anscheinend auch ziemlich lange stabil erhalten können, kann man in wenigen Fällen dem Schrifttum entnehmen. So hat P. GAUBERT (132) dies beispielsweise durch Dichtemessungen der Lösungen für das System $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Methylenblau ermittelt. Für $t = 20^\circ \text{C}$ war die Dichte einer reinen Lösung 1,415, für eine an beiden Stoffen gesättigte 1,508¹⁾. Man kann sich von solchen Zuständen bei Kristallisationsversuchen in diesem System leicht überzeugen (vgl. S. 247). — Während Salmiak aus reiner Lösung stets nur in den bekannten Skeletten erhalten wird, kristallisiert es in murexidhaltigen Lösungen in geschlossenen Vollformen {100} aus; Murexid ist das NH_4 -Salz der Purpursäure. (Dabei wird dieser Farbstoff übrigens nicht dilut aufgenommen, sondern, im Gegensatz zu einigen Alkalihalogeniden des anderen Strukturtypus NaCl, höchstens wolkig eingeschlossen oder auch an den Sektorengrenzen angereichert eingelagert). — Die umgekehrt zu beobachtende Auflösung von gut ausgebildeten Vollkristallen von K_2SO_4 z. B. in ponceaurothaltigen Lösungen, wie sie gelegentlich von A. NEUHAUS (267) dem obigen Ergebnis gegenübergestellt ist, ist anders zu verstehen und damit nicht zusammenzubringen.

Die Besprechung eines nächsten Punktes, der Bedeutung des chemischen Charakters und Bindungszustandes der beteiligten Bauteilchen, ist zweckmäßig mit der des Einflusses der Grenzfläche des Wirtgitters zu verbinden. Die spezifisch durch diese gelenkte Katalyse führt zu der in Teil II diskutierten Wechselwirkung, der Adsorption, die nun hier zu einer noch komplizierteren Vorstufe des Kristallisationsprozesses des Wirts wird.

¹⁾ Methylenblau selbst ist so gering löslich, daß sein Anteil hierzu nichts Wesentliches beitragen dürfte.

3. Bedeutung der Konzentration des Lösungsgenossen für den Bildungstypus. Erweiterter Fällungssatz

Was nun die Konzentration des Lösungsgenossen angeht, so ergibt sich aus ihr eine erste, grundlegende Möglichkeit, die anomalen Mischkristalle erscheinungsmäßig zu ordnen. Dieser Möglichkeit schenkte man bisher wenig Aufmerksamkeit¹⁾; ihre Nichtberücksichtigung beließ jedoch unfruchtbare Unklarheit und Meinungsverschiedenheit über derartige Kristallisationen.

Es ist danach zu unterscheiden, ob die Mischlösung zugleich an dem Fremdstoff gesättigt ist oder nicht. Nur im ersten Fall besteht überhaupt die Möglichkeit zur Bildung wachstumsfähiger Keime des Fremdstoffs (als statistisch aufzufassende Regel) während der Entstehung der Mischkristallisation. Nur dann bildet sich überhaupt der klassische Typ der anomalen Mischkristalle heraus, von dessen Konzipierung einst die Entwicklung des Problems seinen Ausgang nahm. Die Größenordnung der eingelagerten „Kriställchen“ wird stark von den Kristallisationsbedingungen abhängen, d. h. ob und wie weit ein wachstumsfähiger Keim bis in höher kolloide oder gar mikroskopische Dimensionen mit seiner Größe vorstößt. Man erkennt alsbald, daß dieser Typ vergleichsweise selten sein und gegen alle anderen Abarten praktisch stark zurücktreten wird.

Diese entstehen unter allen übrigen Bedingungen, bei denen die Konzentration des Lösungsgenossen **unter** dem Sättigungswert liegt. Dann kann eine eigentliche Keimbildung der Gastkomponente nicht erwartet werden. Da jedoch die Keimwirkungskatalyse der Grenzfläche in bezug auf sie nach wie vor wirksam ist, so kommt es nach der Adsorption des (oder der) Fremdteilchen, d. h. nach Festgehaltenwerden mit im Mittel langer Verweilzeit im erfolgreichen Wettstreit mit dem der arteigenen Bausteine, in zweiter Stufe beim Weiterwachsen des Wirtgitters wegen dieser strukturell bedingten, „starken“ adsorptiven Bindung nicht ohne weiteres zur Verdrängung und somit zu einem Überwachsen und Einwachsen als orientierter „Einschluß“. Das Ausmaß einer immer möglichen Verdrängung bestimmt neben äußeren Faktoren (Übersättigung, Kristallisationsgeschwindigkeit der Wirtsubstanz) auch hier wieder der Bindungscharakter der Teilchen. An dieser Stelle genügt die wichtige Feststellung, daß eine solche nicht notwendig und jedenfalls nie vollständig zu erfolgen braucht.

Dieser zweite Typus ist also charakterisiert durch eine atom- bzw. molekulardisperse Einlagerung des Fremdstoffs.

¹⁾ Mit Ausnahme von P. GAUBERT, der aber eine nicht ganz klare und verständliche Einteilung gab und dabei verschiedene, nicht zusammengehörige Dinge noch vermengte (vgl. weiter unten).

Die Art der Einlagerung seiner Bauteilchen im Wirtgitter ist aber durchaus „orientiert“ im Sinne des Kristallographen. D. h. unter günstigen Bedingungen ist jederzeit die Entwicklung zu einem wachstumsfähigen Keim und das Anwachsen zu einem Kristall möglich von gesetzmäßiger und stets gleicher Stellung zum Wirt. Derartige Kristallisationsprodukte sind also folgerichtig unter die anomalen Mischkristalle einzureihen.

Dies ist bisher nicht geschehen. Die Gründe sind schon in (II) vorweg genommen. Es ist im wesentlichen das, daß die adsorptionschemischen Arbeiten kristallographischer Gesichtspunkte ermangelten. Aber selbst in kristallographisch gerichteten Untersuchungen tritt dies noch wenig heraus. So entstand der schon genannte Mangel klarer Übersicht nicht nur der Einzeldinge, auch der Problemstellung und der Zusammenhänge.

So klar grundsätzlich die Dinge liegen, so schwierig ist es aber in der Tat, in der Praxis eine eindeutige Zuordnung, Erkennung und Abgrenzung zu erhalten.

Bei konstanten äußeren Bedingungen ist der letzte Fall des klassischen Typus der Theorie nach nur in den seltenen Fällen realisierbar, in denen das isotrope Bildungsmedium eine Mindestübersättigung auch an dem Lösungsgenossen besitzt (I, BII3). Sinngemäß sind die in Teil I besprochenen Ansätze STRANSKIS über das „isomorphe Fortwachsen“ zu übertragen. Es ist grundsätzlich bei einer in bestimmter Weise angebbaren, von der Sättigungskonzentration abweichenden Grenzkonzentration $C \geq C_0$ eine Fremdkeimbildung innerhalb der Adsorptionsschicht möglich. Wie weit lokal eine solche durch die Konkurrenz der Eigenadsorption des Wirtgitters unterbunden werden kann, ist im voraus schwer abzuschätzen und hängt in verwickelter Weise von allen „äußeren“ und „inneren“ Bildungsfaktoren ab, insonderheit von der Konfiguration und Oberflächenstruktur der kristallinen Grenzfläche selbst. In Abwandlung SPANGENBERGScher Gedankengänge wäre hier auch an einen Rhythmus des Geschehens zu denken. A. NEUHAUS (268) hat Derartiges zur Deutung bei den Eisensalmiakten herangezogen (s. unten). Man mag sich das aber eher noch statistisch vorstellen. Jedenfalls kann die „Kristallbildung“ der Gastkomponente trotz der Sättigung der Lösung lokal stark gehemmt oder unterbunden sein. Erscheinungsmäßig ist das so entstehende Gebilde dann nicht rein „klassisch“ und mehr ein Übergang zum zweiten Typ. STRANSKIS Erwägungen galten nur für Ionengitter, und auch hier nur für „vollständige“ Flächen. Die bisherigen Aussagen zur anomalen Mischbildung gelten aber offenbar für alle Bindungszustände.

Praktisch mag der klassische Typus andererseits lokal jedoch auch zur Ausbildung gelangen bei Kristallisation unter sehr ungleich-

förmigen Bedingungen in zwar nicht am Fremdstoff gesättigten, doch höherkonzentrierten Mutterlaugen, indem dabei, unkontrollierbar, lokal Übersättigung erreicht wird. Bei der bisher weitgehend üblichen mikroskopischen Arbeitstechnik, aber auch schon bei einfachem, ruhigen Auskristallisieren aus stehender Lösung wird dies der Fall sein können. Eigene Beobachtungen im System KClO_3 KMnO_4 sprechen dafür. Vielleicht gibt es einen „Schwellenwert“ der Konzentration, von dem an eine derartige Möglichkeit mindestens gegeben ist. Die Verweilzeit des einzelnen adsorbierten Bauteilchens muß z. B. in einem angemessenen Verhältnis stehen zu der Konzentrationsbedingten Zeit, die verstreicht, bis wieder ein gleiches Teilchen in unmittelbarster Nachbarschaft zur Anlagerung kommt. K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) nannten eine andere Möglichkeit, daß unmittelbar an der Grenzschicht Sättigung oder gar Übersättigung für einen Stoff herrscht, für den das Bildungsmedium im Außenraum selbst untersättigt ist. Es soll dies dort der Fall sein, wo eine Komplexionenbindung durch Anlagerung einer Komponente an den Kristall gelöst werden muß. NEUHAUS hat dies für die Eisensalmiakgruppe in speziellerer Weise ausgenutzt.

NEUHAUS hat sich den Mischungsmechanismus in sinngemäßer Anwendung der Teil I, B II 2 besprochenen Idee von K. SPANGENBERG rhythmisch vorstellen wollen. Dazu bedurfte es der Möglichkeit einer abwechselnden Übersättigung der beiden Komponenten in der Grenzschicht, die mindestens metastabil ist in bezug auf die von ihm gemutmaßten Gastkomponenten im Salmiak, die als solche ja nicht in der Mischmutterlauge vorhanden sind, sondern von ihr nur durch Zerfall anderer Komplexe geliefert werden. Eine solche Übersättigung, die eine große zahlenmäßige Überlegenheit gegenüber den anderen Teilchensorten bedeutet, kann aber als zustande kommend nur vorgestellt werden, wenn mangelnder Diffusionsausgleich nicht genügend schnelle Nachlieferung der so reichlich vorhandenen Bauteilchen des Wirtgitters gewährleistet. In der Komplexbildung sah NEUHAUS ein begünstigendes Moment für den behinderten Diffusionsausgleich, und er fand es bezeichnend, daß in vielen solchen der anomalen Mischkristallbildung verdächtigen Systemen eine solche tatsächlich beobachtet ist.

Von einem reversiblen Adsorptionsgleichgewicht, wie es früher behandelt wurde, kann hier natürlich keine Rede sein. Im Erfolg bedeutet dieser Einbau, gemessen an den Verhältnissen des Bildungsmediums, ein Abfangen der fremden Teilchen im Wirtgitter, da dessen ständig sich erneuernde Grenzfläche immer aufs neue auch die katalytische Wirkung, den Anreiz zur Anlagerung ausübt. Man kann den Prozeß auch als einen „Anreicherungsverfahren“ des Fremdstoffs bezeichnen. Es sei hierfür ein einziges Beispiel nach

den experimentellen Untersuchungen von O. HAHN (150) mit Zahlen benannt. Wird eine Bleichlorid enthaltende Lösung von KCl durch Umkristallisieren „gereinigt“, so enthält die 2—3 % darstellende Kopffraktion bereits über 80 % der ursprünglichen Gesamtmenge des Bleis!

Adsorption als Vorstufe von Kristallisationsvorgängen an Grenzflächen findet somit grundsätzlich bei jeder Konzentration im Außenraum statt, auch weit unter Sättigung, unterhalb des Löslichkeitsprodukts der aus den adsorbierten Teilchen allein oder mit vorhandenen anderen Bauteilchen zustande kommenden Verbindung (Teil II). Für eine spezielle Gruppe von Vorgängen, für die Bildung und das Wachstum von Ionenkristallen in Lösungen mit beigemengten fremden Ionen besonderer Eignung, nämlich mischkristallbildenden Ionen, hatte die Erkenntnis der wichtigen Folgerung für das „Mitreißen“ oder „Mitfällen“ zu der in Teil II, B 4 besprochenen Formulierung des „Fällungssatzes“ (O. HAHN) geführt. Da die Keimwirkungskatalyse für das Zustandekommen der regelmäßigen Verwachsungen grundsätzlich die gleiche ist (Teil II, D 2), so ist der Fällungssatz einer Verallgemeinerung fähig und sinngemäß schlechthin auf die Bildung anomaler Mischkristalle auszudehnen. M. a. W.: Ein Element (Radikal, Molekül) wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag ausgefällt, wenn es in dessen Gitter in Gestalt einer aus dem gleichen Bildungsmedium bildungsfähigen Kristallart (auch unter Heranziehung anderer Bauteilchen) regelmäßig eingebaut zu werden vermag. Diese Verallgemeinerung des Fällungssatzes habe ich 1933 ausgesprochen und sie auch auf minerogenetische Vorgänge angewendet (II, 147, 148; angedeutet schon 1932 in I, 87). Hierüber bringt Abschnitt D 3 weitere Einzelheiten.

Es bedarf kaum des Hinweises, daß der Wesenszusammenhang von regelmäßigen Verwachsungen und anomalen Mischkristallen wie auch der spezielle Nachweis von Mischkristallisationen als hierher gehörig am sichersten und besten erbracht ist, wenn es gelingt, eine orientierte Verwachsung von Wirt und (bekannter oder mutmaßlicher) Gastkomponente in makroskopischen oder doch mindestens mikroskopischen Dimensionen herzustellen und kristallographisch festzulegen. Leider entsprechen strengen Anforderungen in dieser Hinsicht recht wenige experimentell durchgearbeitete Systeme. Insbesondere vermißten noch K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) mit Recht gerade als sichersten Beleg „die künstlich hergestellte Einlagerung in mikroskopischen Dimensionen“ als Bindeglied zwischen den regelmäßigen Verwachsungen und dem quasi-homogenen Zustand, wie er insbesondere bei Anwesenheit einer farbigen Komponente in den diluten Kristallfärbungen

so deutlich in Erscheinung tritt. Denn die hier vorgetragenen Überlegungen auf dynamischer Grundlage haben mehr als bisher die Schwierigkeiten heraustreten lassen, die in dem Vorhandensein zahlreicher Übergänge der äußeren Erscheinungsform einerseits zu echten Mischkristallen hin, andererseits zu gewöhnlichen „festen Lösungen“ hinüber, wie man den adsorptiven Einschluß in molekulardisperser Verteilung wohl am treffendsten nennen könnte, erwiesen.

In der überwiegenden Zahl der Fälle ist man daher beim Studium der kristallgenetischen Seite auf Analogie- und Wahrscheinlichkeitsschlüsse angewiesen. Eindeutige Strukturangaben, die eine zweidimensionale Analogie rechnerisch erschließen, dürfen in Fällen, wo die Verwirklichung der geforderten Verwachsungen experimentell scheitert, heute als genügender Beleg angesehen werden. Ein Abbild dieses Wissensstandes ist gewissermaßen Kapitel 9 wie auch die Diskussion im Trachtkapitel 7. Mehr als früher aber muß man dazu übergehen, seine Schlüsse mittelbar aus dem Studium empfindlicher physikalischer Eigenschaften, die die Typen zu unterscheiden gestatten, zu ziehen. Diese Methode steckt noch in den Anfängen. Ihre Grundlagen findet man im zweiten Abschnitt kurz entwickelt.

Gerade auch bei der großen und besonders wichtigen Gruppe jener künstlich angefärbten und der natürlich vorkommenden „dilut“ gefärbten Kristalle, deren chemisch reine Wirtsubstanz also farblos oder, selten, zumindest von anderer Färbung als der nun beobachteten, ist, brachten zahlreiche Laboratoriumsarbeiten nicht die erhofften Erfolge und kein abschließendes Ergebnis zur grundlegenden Problemstellung. Für die Gegenstände der Mineralwelt waren es A. PELIKAN (1897) (289) und O. MÜGGE (1903) (II, 107), die frühzeitig den leitenden Gedanken als Hypothese äußerten, daß diese diluten Anfärbungen die Analoga der orientierten Interpositionen und der mikroskopischen regelmäßigen Verwachsungen darstellen, daß also bei ihnen nur ein ins Submikroskopische gesteigerter Dispersitätsgrad der färbenden Komponente vorliege. Doch konnte nichts bewiesen werden, zumal das färbende Agens selten auch nur vermutet werden konnte. Auch die umfangreichen Untersuchungen von P. GAUBERT an künstlichen Substanzen, vor allem mit organischen Komponenten, auch mannigfaltige andere an der Eisensalmiakgruppe angestellte vermochten weiterhin nicht, einen klaren Einblick und eine endgültige Bestätigung jener Hypothese zu erbringen. Insbesondere blieb die Form der Einlagerungen unsicher; die zwei gekennzeichneten Anschauungen standen einander gegenüber. Erst K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS konnten durch eine systematische Sichtung des Materials und unter Ausnutzung der modernen Strukturforschung, durch Einführung der zweidimensionalen Struktur analogie nach verschiedenen

Typen in voller Anlehnung an die Bedingungen der Isomorphie im Dreidimensionalen und Ausnutzung der ROYERSchen Ergebnisse (Teil II) die Dinge neu in Fluß bringen und klare Zielsetzungen für weitere experimentelle Arbeit gewinnen. Inzwischen erschienen eine Anzahl neuer Arbeiten, die zum Grundsätzlichen überall dort Fortschritte brachten, wo sie auch Strukturuntersuchungen dem engeren Zweck nutzbar machten. Der vorliegende Bericht, in dessen drei Teile das Ergebnis unveröffentlichter Untersuchungen und Überlegungen weitgehend hineingearbeitet ist, wollte vor allem durch Zusammenfassung und klare Systematik des Materials auf dynamischer Grundlage diesem Fortschritt dienen.

4. Phasentheoretisches. Mischungsgrenzen. Das Problem des „Sanduhrbaus“

Nach Definition und erscheinungsmäßiger Ableitung von den regelmäßigen Verwachsungen sind anomale Mischkristalle eindeutig zweiphasige Systeme. Ihr Verhalten gegenüber Lösungen oder Schmelze in Abhängigkeit von Druck und Temperatur sollte theoretisch aus den thermodynamischen Grundgesetzen abgeleitet werden können. Der praktisch seltene Fall des klassischen, idealen Typus, bei dem die Mutterlange an beiden Teilhabern gesättigt ist, entspricht so streng den Forderungen der Phasenregel. Hier ist die Gastkomponente wirklich stabiler Bodenkörper der Mischlösung, nicht etwa nur durch Wirkungskatalyse der Grenzfläche als metastabile Phase zur Abscheidung „induziert“. A. JOHNSEN (I, 51) glaubte seinerzeit bei seinen Festsetzungen, dies nach den von P. GAUBERT (116) über das Beispiel Bleinitrat-Methylenblau bekanntgegebenen experimentellen Erfahrungen als gesichert annehmen und verallgemeinern zu können, womit die ältere O. LEHMANNsche Auffassung dieser Gebilde als „feste Lösungen“ ausschied.

Doch liegt der Fall hier noch komplizierter als bei den echten Mischkristallen (I, 107). Theoretische Schwierigkeiten drücken sich in dem von K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (I, 91) geltend gemachten Einwand aus, daß infolge der Verwachsung der Teilhaber Phasenübergänge bestehen, die die Eindeutigkeit zweier unabhängiger Phasen überhaupt gefährdeten. Es ist hier nun aber wie mit den „Eigenschaften“, die durch die Grenzflächen zwischen zwei festen Phasen bedingt sind, über die G. F. HÜTTIG (177) in einem Versuch berichtete, die klassischen Lehren der Statik und Dynamik heterogener Systeme mit der modernen Lehre von der Bedeutung „aktiver Zentren“ bei der Reaktionsgeschwindigkeit und katalytischen Wirksamkeit zu verknüpfen. Bei dieser Gelegenheit gab G. TAMMANN die treffende Diskussionsbemerkung zu dem herangezogenen einfachen Beispiel der

Kalkspatdissoziation: „Wenn bei der Abgabe von CO_2 durch CaCO_3 sofort sich CaO -Kristalle bilden, so müssen die Forderungen der Phasenregel gelten, wenn aber das CaCO_3 -Gitter bestehen bleibt, so kann die Unabhängigkeit des Drucks von der gesamten Zusammensetzung nicht gelten.“

Praktisch jedoch kennzeichnet alle anomalen Mischgebilde die Bildungsgeschichte schon als Ungleichgewichtsprodukte. So gelten für sie wie für die echten die von TAMMANN erhobenen Einwendungen gegen unbedachte Benutzung der Phasenregel. Wir werden später gelegentlich der analogen, sekundär entstehenden Produkte den gleichen Schwierigkeiten begegnen und Ansichten über die thermodynamische Bewältigung der „Zwischenzustände“ hören.

Es hat vielleicht die Entwicklung des Problems gerade in diesem Sinne hemmend beeinträchtigt, daß so viele experimentelle und letztlich erfolglose Untersuchungen wie auch daran geknüpfte theoretische Erörterungen an den interessanten Erscheinungen der Salmiak-Schwermetallhalogenid-Systeme angestellt wurden, die in doppelter Hinsicht dafür äußerst ungeeignet waren. Scheint es doch, als ob hier eine der Mutterlauge gegenüber in gewissen Temperaturbereichen mindestens nicht stabile Komponente in die Kristalle des Salmiaks eingebaut wird, so daß an den fertigen Wachstumsgebilden bald nach der Entstehung, insbesondere auch in weiterer Berührung mit der Mutterlauge sekundäre Veränderungen beobachtet werden, die man naturgemäß für Gleichgewichtsbetrachtungen auszuwerten versuchte. Aus dem allen versteht man heute das Vergebliche aller älteren Bemühungen, Klarheit in dieses verwirrende System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ u. ä. zu bringen. So versuchte z. B. ROOZEBOOM ein Gleichgewichtsdigramm unter der Voraussetzung echter Mischkristallbildung (wiedergegeben bei A. NEUHAUS (268), S. 582). A. RITZEL (309) entdeckte die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischgebilde von den Kristallisationsbedingungen, der Übersättigung und der Kristallisationsgeschwindigkeit, und nahm als Ursache „Adsorption“ an. Nur rasch aus übersättigter Lösung gewachsene Kristalle sind eisenreich. Der Gehalt steigt mit der Übersättigung bis zu einem Maximum, um dann wieder abzusinken. Ferner beobachtete RITZEL Abnahme des Eisengehalts bei Berührung mit der Mutterlauge, also Instabilität der gebildeten Mischung: nach 16 Tagen war noch kein endgültiges Gleichgewicht erreicht. Pulver ließ verstärkt Eisen in die Lösung abgeben. Reines NH_4Cl ist beständig gegen eine derartige Mischmutterlauge: es nimmt kein Eisen aus ihr auf, wozu erläuternd bemerkt sei, daß „Adsorptionsschichten“ damals nicht nachweisbar waren. — A. NEUHAUS (268) erst konnte wieder mit einem gewissen Erfolge auf dem Grunde einer klarer erkannten Problemstellung weiter arbeiten. Und doch ließen neue experimentelle Untersuchungen bereits E. GRUNER

und L. SIEG (145) einen Teil dieser Ergebnisse schon wieder anzweifeln und andere spezielle Vorstellungen über den Mischungsmechanismus und den inneren Aufbau gewinnen ¹⁾.

Bei den Eisensalmiakten ist es mit der Gastkomponente im Grunde wie mit der Aufwachsung von NaBr auf PbS (Teil II, S. 408). Durch die Keimwirkungskatalyse der Grenzfläche wird eine Phase stabilisiert, die unter den Bildungsbedingungen nicht stabil ist und sich allein nicht bilden würde. Interessant ist nur, daß hierbei die Phase u. U. in molekularer Zerteilung unter Keimgröße abgetrennt wird. Entsprechend sind diese Gebilde bei einfacher thermischer wie chemischer Beanspruchung nicht stabil, wie die verschiedenen Bearbeiter immer wieder feststellen mußten. Enge Beziehungen zu der unsicheren Wirkung kolloider Fremdstoffe auf die mögliche Bildung instabiler Modifikationen von Substanzen (S. 194) ergeben sich hier!

Weitere experimentelle Nachweisungen erbrachten auch die Untersuchungen von A. BENRATH (17) (vgl. schon Teil I, S. 173, Anm. 2), der wegen eines ähnlichen Verhaltens der GRIMMSchen Körper diese nicht als echte Mischkristalle aufgefaßt wissen wollte und damit einen damals selbst von uns noch unterschätzten Grund für das wahre Wesen herausgearbeitet hatte. BENRATH wies mit Mitarbeitern die Ungleichgewichte in den Systemen der Eisensalmiakgruppe und analoger Gebilde auch mit Mn und Cu nach ²⁾ und stellte so kritisch gewisse Folgerungen in den Untersuchungen von F. W. J. CLENDINNEN und A. CH. D. RIVETT (70, 311) richtig, die auch in der Aufstellung von Gleichgewichtsdiagrammen nicht ganz erfolgreich sein konnten, aber immer das Bestreben nach der Aufstellung definierter Doppelverbindungen und echter Mischkristalle aufrecht erhalten hatten, deren wechselndes Mischungsverhältnis bei Kristallisation aus übersättigter Lösung besticht.

K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) entnahmen derartigen Untersuchungen die interessante Fragestellung, ob denn dann nicht bei genügend langsam geleitetem Wachstum aus gemischter Lösung mit genügend geringem Übersättigungsgrad ein reiner Endkörper von Salmiak auskristallisieren könnte. Sie scheinen es für homale wie anomale Mischkristalle nicht für ausgeschlossen zu halten. W. SCHÜNE-MANN (337) hat die Frage für Mischkristalle mit einer thermodynamischen Begründung verneint, mit dem sog. Nachholen „versäumter Zustände“. Es kann dies aus einem Diagramm unmittelbar abgelesen werden. Dieses isotherme, formal einem binären Schmelzdiagramm nachgebildete enthält eine „Sättigungskurve“ der Lösungen und eine

¹⁾ GRUNER-SIEG (a. a. O.) treten für die Existenz des Doppelsalzes $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ ein, während CLENDINNEN dessen Individualität leugnete und an Vortäuschung durch einen Mischkristall dachte.

²⁾ Vgl. auch E. SOMMERFELDT (353), C. W. BUNN (II, 24).

zugehörige Bodenkörperkurve — dreidimensionale Darstellung kann vermieden werden, da bei einer Lösung Temperaturerhöhung und Vermehrung des Lösungsmittels, wenigstens im allgemeinen, gleichsinnig wirken. Metastabile Zustände erreichen den Gleichgewichtszustand, indem sie versäumte Zustände nachholen. Das Verhalten eines Kristalls in einer Mischlösung ist entsprechend sofort abzulesen: „Er löst sich in einer für einen bestimmten Bodenkörper gesättigten Mischlösung nur dann, wenn er dabei die Zusammensetzung der Lösung nach der ‚Talseite‘ verschiebt“. Andernfalls löst er sich nicht und kann überwachsen werden. Damit ist auch das Verhalten des reinen Kristalls geklärt und in einem der obig angedeuteten Möglichkeit entgegengesetzten Sinne entschieden. Dem Gedankengang entspricht als sinngemäße experimentelle Erprobung die Übersättigungs- statt der meist verwendeten Verdunstungsmethode.

Vom mehr atomistisch-kinetischen Standpunkt gesehen, widerspricht die obige Auffassung nach unserer Ansicht grundsätzlich dem Prinzip der Wirkungskatalyse kristalliner Grenzflächen (Teil II), wenn auch das von beiden Forschern ausgedachte Experiment praktisch recht weit getrieben zu werden vermag. Die soeben gegebene erweiterte Formulierung des Fällungssatzes ist die negativ ausfallende Beantwortung der oben gestellten Frage.

Bei echten Mischkristallen gibt es vielfältig Mischungsgrenzen und -lücken. In manchen Systemen zweier chemischer Stoffe sind nach unserer Ansicht chemischerseits gerade aus dem Grunde auch anomale Mischungen mit eigentlichen Mischkristallen verwechselt worden, weil derartige, hier ausgesprochen niedrig gelegene Grenzen beobachtet wurden. Um nur wenig zu nennen, so soll nach O. HAHN (149) Bariumchlorid-Dihydrat Pb-Ionen bis zu $\frac{1}{10}$ Mol-% aufnehmen: ferner verweisen wir auf die S. 285 bei dem System KCl/PbCl_2 gemachten Zahlenangaben. Gibt es denn nun auch hier wirklich analoge Grenzen?

Man muß sich klar machen, daß das Bestehen solcher so wenig wie bei echten Mischkristallen dem Prinzip der Keimwirkungskatalyse zuwiderläuft. Man muß die Frage grundsätzlich bejahen. Qualitativ ist das auch aus der Dynamik und der spezielleren Wachstumskinetik dieser Verwachsungen durchaus zu verstehen. Im äußeren morphologischen Bild dieser Kristalle ist es dann nicht anders wie bei Mischkristallen; bei einem bestimmten Prozentgehalt der zweiten Substanz ist gewissermaßen die Grenze dessen, was an Spannungen ertragen werden kann, erreicht, die Stabilität nicht mehr aufrecht zu erhalten (vgl. Teil I, S. 134/135). Derartige Folgerungen werden wir auch hier noch kurz besprechen. Über einen experimentellen Beleg vgl. S. 220.

Daß diese Grenzen, verglichen mit denen bei einer echten Mischkristallbildung, hier im allgemeinen sehr viel tiefer liegen, ist ebenso

aus der viel komplizierteren Dynamik dieser Verwachsungen erklärlich. Es hängt dies vom Bindungszustand weitgehend ab. Je unterschiedlicher hierin die Komponenten, um so niedriger wird *et. par.* die Grenzkonzentration der Gastkomponente gelegen sein. Bei gleichem Bindungszustand tritt danach das Toleranzprinzip der Verwachsung als bestimmender Faktor in seine Rechte.

Man erhält demnach hier fraglos ein anderes Bild, als das die Baufehlertheorie für die Größenordnung ihrer, reinen oder chemischen, Baufehler entwirft. Dort größenordnungsmäßig gleiche Zahlen, die, unter sonst gleichen Umständen, absinken, je größer die Gitterkräfte des Stoffes sind; hier spezifische, stark unterschiedliche, wenig vergleichbare Werte. Wir werden auf diesen Punkt bei der Besprechung der Lumineszenzerscheinungen der „Phosphore“ zurückzukommen haben.

Es möge hier noch kurz auf eine andere, von K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) formulierte Problemstellung hingewiesen werden. Auf in den Zusammenhang gehörige technische Einzelheiten kommen wir im Abschnitt B zu sprechen. Die der Entmischung von Mischkristallen und ihrer Homogenisierung im entgegengesetzten Sinne zugrunde liegende thermodynamische Auffassung läßt fragen, ob bei den auf zweidimensionaler Strukturanalogie beruhenden anomalen Mischkristallen etwa der Dispersitätsgrad im Gleichgewicht temperaturabhängig sei. M. a. W. entspricht Kornvergrößerung der Annäherung an den Gleichgewichtszustand für tiefere Temperaturen, und ist dilute Verteilung entsprechend den höheren Temperaturen zuzuteilen? Die ganze Frage kann allerdings wohl nur für solche Systeme Sinn haben, in denen die beiden beteiligten Komponenten gleichen Bindungscharakters sind. Eine Prüfung an günstigen Beispielen konnte bisher in keinem Falle erfolgen.

Es schienen uns in Teil I (B II 2) die gedanklichen Entwicklungen von K. SPANGENBERG über die Möglichkeit quantitativer chemischer Unterschiede in den verschiedenartigen Anwachspyramiden echter Mischkristalle widerspruchsfrei. So ergab sich die Anerkennung einer vektoriellen Verschiedenheit der Anfärbung, von „Sanduhrbau“ bei ihnen. F. BECKE (14), der erst die grundlegende Betrachtungsweise des Aufbaus der Kristalle aus Anwachskegeln gelehrt und eine besondere Untersuchung aller beobachtbaren Einzelheiten dieser Erscheinung bei den Titanaugiten durch J. BLUMRICH (32) angeregt hatte, hat dies noch unter dem Gedanken verschiedengradiger Übersättigungszustände der gleichen Lösung in bezug auf die kristallographisch verschiedenen Flächen beschrieben. Im Rahmen der SPANGENBERGSchen Vorstellung war dies konkreter in der verschiedenartigen „wirksamen“

Übersättigung erfaßt, auf der Grundlage einer „die thermodynamische Auffassung eines summarischen Gleichgewichts“ ersetzenden „Zerlegung in variable, dem molekularen Aufbauhythmus entsprechende Teilbeträge“ gemäß den KOSSEL-STRAUSKISCHEN Ansätzen. Die chemischen Unterschiede sind bisher nie als solche nachgewiesen, stets nur optisch erschlossen.

Demgegenüber besteht seit langem auch eine andere Ansicht. A. PELIKAN (289) hatte DE SÉNARMONT'S erste Beobachtung (1854) (344) eines selektiv „angefärbten“ Kristalls mit künstlichem Pleochroismus am Strontiumnitrat-Tetrahydrat mit Campecheholz-extrakt wiederholt und eingehende Beobachtungen daran angestellt. Die alte ROSENBUSCH'SCHE Deutung des Sanduhrbaus als Entwicklung aus einem primären skelettartigen Jugendstadium der betreffenden Kristalle schien ihm damit mit Recht experimentell widerlegt. Dieser Forscher hat dann als erster klar ausgesprochen, daß der Sanduhrbau nicht auf Unterschiede in der isomorphen Mischung, sondern auf die in Analogie erschlossene orientierte Einlagerung von Fremdstoffen, die völlig vergleichbar sei mit den gröberen regelmäßigen Verwachsungen, zurückführbar sein möchte¹⁾. Hierin ist ihm später O. MÜGGE (II, 107) für anomale Mischungen und dilute Mineralfärbungen im besonderen gefolgt (S. 435).

A. SMEKAL (nach einer früheren freundlichen Privatmitteilung) neigt auch diesem Standpunkt zu, zumal sich ihm offenbar für das Problem der Löslichkeit andernfalls theoretische Schwierigkeiten ergeben. (In dieser Hinsicht hatte sich aber schon BECKE gegen Mißverständnisse verwahrt. Er betonte, daß er nicht die thermodynamisch unerlaubte und zu paradoxen Folgerungen führende Verschiedenheit der Sättigung für die verschiedenen Flächenarten damit annehmen wolle, sondern das Vorzeichen des Zustandes immer das gleiche sein müsse. Eine quantitative Verschiedenheit des Übersättigungsgrades für die verschiedenen Komponenten eines Mischkristalls hielt er jedoch für zulässig.)

Es ist hier zuerst die „Selektivität“ der Erscheinung der Fremdstoffeinlagerung nach dem Bauprinzip anomaler Mischkristalle, die Abhängigkeit von der Anisotropie des Wirtkristallbaus, benannt, die sich aus den Ergebnissen des Teils II ohne weiteres als Folgerung entnehmen läßt. Das Problem des Sanduhrbaus war nur dieses, ob alle Kristalle mit dieser Erscheinung gleich gedeutet werden müssen oder ob, wie es den Anschein hat, auch echte Mischkristalle schon einen solchen zu erzeugen vermögen. Wir halten es überhaupt für ein Scheinproblem. Es ist so wenig lösbar, wie es unmöglich scheint, praktisch überall die scharfen, definitionsmäßig möglichen

¹⁾ Wenn auch noch Fehler bei der Zuteilung in seiner ersten Statistik unterlaufen.

Grenzen zwischen den anomalen und den echten Mischkristallen zu ziehen. Das im weiteren genannte Tatsachenmaterial wird zu keiner anderen Vorstellung verhelfen.

5. Grenzflächenprozesse (Adsorptionsstadium, Überwachsen)

Gliedert man das Gesamtgeschehen zeitlich, zu dem die eingangs genannten Teilvorgänge beitragen, so hat man zu unterscheiden zwischen einem ersten komplexen Adsorptionsstadium und zweitens den nachfolgenden Keimbildungs- und Wachstumsvorgängen.

Was die Adsorption anbetrifft, so sind vielleicht qualitativ die Komplizierungen durch die Anwesenheit des Lösungsgenossen zu übersehen. Grundlage und Voraussetzung der weiteren Behandlung sind hier die Erkenntnisse über die strukturbedingte, selektive Adsorption¹⁾. Wesentliches braucht hier aus (II) nicht wiederholt zu werden. Einiges wird nur über den Wettstreit der verschiedenen Adsorptive zu ermitteln sein. Schließlich ist in Kürze das Überwachungsproblem darüber hinaus neu zu behandeln. Eine Vertiefung der Erkenntnisse ergibt sich im einzelnen bei der späteren Anwendung. Quantitativ wissen wir aber über derartig gekoppelte Vorgänge noch recht wenig. Dies ist wenig verwunderlich. Sind doch einerseits nicht einmal die Erkenntnisse auf dem Gebiete der einfachen Adsorption abschließende, und hat man es andererseits hier gegenüber den dort erforschbaren Adsorptionsgleichgewichten mit Ungleichgewichtszuständen zu tun. Diese Unkenntnis des ersten Stadiums ist nicht ohne bedeutenden Einfluß auf die der gesamten Genese unserer Kristallisationsprodukte. In einer neueren Arbeit ist erst wieder mit erfreulicher Deutlichkeit auf diesen Übelstand hingewiesen (W. G. FRANCE und P. P. DAVIS (108)). Es fehle, so heißt es, an einer genügend breiten

¹⁾ Herrn Prof. W. BILTZ habe ich sehr zu danken für Hinweise auf einige ältere Arbeiten zum Thema der Adsorption. 1904 prägte er u. a. zuerst den Begriff „Adsorptionsverbindung“ (28) bei Betrachtungen über die gegenseitige Einwirkung kolloidal gelöster Stoffe. Was damals formuliert wurde, paßt wörtlich noch heute auch auf das Ergebnis der Grenzflächenvorgänge, wie es in Teil II als Grundlage für weitere Untersuchungen auf unserem Gebiet herauszuschälen versucht wurde. Es hieß dort: „Da die Ursache für die Entstehung von Adsorptionsverbindungen in erster Linie in dem physikalischen Zustande... zu suchen ist, andererseits bei der Bildung dieser Verbindungen sich häufig eine an die chemischen Reaktionen gemahnende Spezifität der Colloide geltend macht, so kann man, um dies zugleich zum Ausdruck zu bringen, eben für jene, den Adsorptionsvorgängen zu Grunde liegende Ursache den Namen „Zustandsaffinität“ wählen.“ Auch diesen letzten Begriff mögen wir gut und gern auf das Verhalten der Bauteilchen an der Grenzfläche in Anwendung bringen! Über „Adsorptionsverbindung“ vgl. aber S. 260.

Ein sinnentstellender Druckfehler aus Teil II ist zu berichten. S. 383, Zeile 3 v. u. muß es natürlich heißen „keineswegs widerspruchsloses“ statt „widerspruchsvolles“ Bild.

Erfahrungsbasis, um sichere allgemeine Schlüsse zu gewährleisten, und es mangle dabei vor allem an quantitativen Angaben.

Die zweckmäßige Grundlage jeder Klassifikation der anomalen Mischkristalle scheint das Motiv des Bindungszustandes der beteiligten Bauteilchen, sowohl des Wirts (Adsorbens) als auch des Adsorptivs (Bauteilchen des Wirts, Bauteilchen des Lösungsgenossen), zu sein. Unter diesem Gesichtspunkt würde man daher auch hier bei allgemeinen, mehr theoretischen Überlegungen zu verfahren suchen. Maßgebend für den Ablauf der miteinander konkurrierenden Grenzflächenvorgänge ist ja doch als erstes dieser Bindungszustand. Wir werden im Grunde wieder von den Ansätzen der molekularkinetischen Wachstumstheorie ausgehen, die verschiedenen Anlagerungsorter nehmen und vergleichen und die Kräftewirkungen nach Art und relativem Maß für die verschiedenen Partikelarten („Anlagerungsenergie“) zu ermitteln suchen. Nachprüfung und Erweiterung der in einem solchen ersten Überblick gegebenen Ansätze muß in Kleinarbeit am Einzelfall erfolgen. Alle atom- und kristallchemischen Partikeleigenschaften, neben dem grundlegenden des Bindungszustandes für die Adsorption von Bedeutung, ohne daß dies (Teil II) bereits auch nur annähernd befriedigend klargestellt sei, gingen in solche Rechnungen mit ihrem Einfluß ein.

Neben der Anlagerungsenergie erscheint wohl allgemein bei gekoppelten Grenzflächenvorgängen die relative mittlere Verweilzeit fremder Teilchen, gemessen an der Zeit zweier aufeinander folgender Anlagerungsakte von Wirtgitterteilchen, als bedeutsamer Faktor. Doch ist dieser nun selbst nicht unabhängig vom Bindungszustand und insofern komplex, zumal ja nach dem gestellten Thema nur bestimmte Lösungsgenossen zu betrachten sind. Es sind dies diejenigen, die, wenn auch selektiv, wirksam adsorbierbar sein sollen. Das bedeutet, anders ausgedrückt, daß sie mit den Gitterbausteinen in dem Sinne konkurrenzfähig sind, daß sie eine kommensurabel lange Verweilzeit besitzen. Insoweit wird also die Bedeutung der „Verdrängung“ eingeschränkt. Die Frage der statistischen Häufigkeit des adsorptiven Festgehaltenseins der Fremdteilchen an der wirkenden Grenzfläche scheint dann sehr wesentlich nur noch die des Einflusses äußerer Bildungsfaktoren, darunter auch der Konzentration zu sein. Daß es nicht einmal, wie man zunächst vermuten sollte, vornehmlich der Einfluß dieser letzteren ist, werden wir in den Anwendungen alsbald mehrfach sehen.

Vielfach (so z. B. SAYLOR (II, 138)) scheint man die Adsorptionsschicht mehr als einfach die Diffusion und damit das Wachstum hemmende Schicht aufgefaßt zu haben. Dies erschöpft aber das Problem nicht. Gewiß spielt auch dies eine Rolle, insbesondere bei verhältnismäßig großen und trägen Fremdteilchen schwacher Außen-

wirkung wie Molekülen. Kann das Fremdmaterial, in diesem Sinne, nicht verdrängt werden, tritt Wachstumsstillstand ein; es wird permanent festgehalten und dann als „Einschluß“ vorgefunden. Die Ursache kann sowohl strukturegebunden wie -gleichgültig sein.

Die Voraussetzung kinetischen Austausches von Bausteinen an der Grenzfläche ist eine selbstverständliche. Ihr relatives Maß richtet sich nach den Ablösearbeiten der betreffenden Stellen. Diese insbesondere von I. M. KOLTHOFF immer, wieder noch in (209) betonte Austauschadsorption von dem Tausch zwischen Adsorptionsschicht und Außenmedium etwa adsorbierter „Gegenionen“ mit fremden Bausteinen aus der Lösung (vgl. (211)) eindeutig zu unterscheiden, dürfte sehr schwierig sein. Aber in den uns hier interessierenden Ungleichgewichtszuständen, wo Anlagerung die Ablösung überwiegt, ist überhaupt die Wahrscheinlichkeit klein, daß fremde passende Bauteilchen auf diesem Wege unter Erweiterung alter oder Erzeugung neuer „Störstellen“ eingebaut werden.

Erst Überwachsen sichert ein Fremdteilchen endgültig vor Verdrängung bzw. Wiederlösung, unabhängig von einer Verweilzeit. Praktisch überwiegen die Fälle, in denen die Zahl der anlagerungsfähigen Gitterbausteine so gewaltig überwiegt, daß die im Wettstreit erfolgreiche Anheftung eines Fremdteilchens ein sehr seltenes Ereignis darstellt. Angesichts der unbestimmten Konzentrationsabhängigkeit kann man aus der Vereinigung beider Aussagen nicht einmal den sonst erlaubten Schluß ziehen, daß ein hoher Prozentsatz der überhaupt adsorbierten Teilchen auch um- und eingeschlossen wird. Denkt man ferner noch an die praktisch so oft festgestellten „Mischungsgrenzen“, so hat man andere Verhältnisse kaum in Betracht zu ziehen. Für die seltenen Fälle hoher Konzentration des Lösungsgenossen ist eine Einschließung wegen der erfolgenden Keimbildung eher gewährleistet, da die Zusammenfügung von Bauteilchen zu einem solchen eine Ablösung leichter verhindert.

Die Geschwindigkeit des Einschließens hängt nicht nur von den Eigenschaften des Wirts ab (äußere und innere Bildungsfaktoren), indem wir das Überwachsen von den Seiten her bedenken, sondern auch von der eigenen Keimwirkungsfähigkeit des Teilchens, d. h. von seinem relativen Bindungscharakter im Sinne aller früher über die Adsorption gesammelten Erfahrungen. Auch spielt dabei das Spannungsverhältnis der Gitterdimensionen der beiden beteiligten Kristallarten, des Wirts und der (wirklichen oder gedachten) Gastkomponente, eine Rolle.

Fremde Bauteilchen gleichen Bindungszustandes (Ion in Ionenkristall, Molekül in Molekülgitter, Atom im metallischen Zustand), soweit sie im Sinne aller bisherigen Überlegungen „richtig“ angelagert und dann „überwachsen“ sind, werden in diesem atom-

dispersen Zustand mehr oder weniger allseitig in gittermäßiger Bindung mit den umgebenden Bauteilchen des Wirtgitters verknüpft sein. Sie stellen einen Baufehler dar, der Spannungen um sich herum erzeugt von der gleichen Art und Größenordnung, wie sie in echten Mischkristallen auftreten. Es muß vielleicht noch besonders betont werden, daß dies auch nach „oben“, d. h. nach außen in der Richtung des Normalenwachstums der beherbergenden Fläche des Wirts, der Fall ist. Denn es können solche Teilchen im Sinne der Voraussetzung ihrer eigenen Anlagerung selbst auf Teilchen des Wirts keiminduzierend wirken.

Ein ebensolches Bauteilchen, das jedoch strukturgleichgültig, unspezifisch, angelagert wäre, d. h. nicht so, daß es zu einem orientierten Keim einer Gastkomponente auswachsen könnte, wird sich anders verhalten. Es wird das etwas vom Raumbedarf, seiner räumlichen Konfiguration und Ladungsverteilung in seinem Innern abhängen. Letztlich hängt damit auch seine beliebige Lage im Wirtgitter zusammen. Am wenigsten wird sich ein Unterschied gegen den vorigen Fall bei angenähert kugelsymmetrischen Gebilden, Ionen, soweit sie wenig polarisierbar sind, bei Fremdatomen in metallischen Gittern, zeigen.

In anderen Fällen entsteht durch das Überwachsen der fremden Bauteilchen ein viel lockereres Gefüge und eine größere Unsymmetrie des Kraftfeldes auf Grund ungleicher bzw. ungleich großer Bindungen nach den verschiedenen Seiten hin. Kann das Fremdteilchen nach oben hin nicht keimbildend wirken, etwa wenn die Anheftung eines großen Dipolmoleküls erfolgt war, so daß nun „oben“ der träge, nur mit schwachen Kräften wirkende große Molekülrest lagert, so sind dort keine dem Wirtgitter artgemäßen Bindungen einschließlich Übergangszuständen vorhanden (wie etwa Atom an Ionengitter oder umgekehrt Dipol an Ionengitter). Das betreffende Teilchen ist also mehr oder weniger einseitig nach unten an das umgebende Gitter geknüpft. Unter Umständen entsteht auch ein wirklicher molekularer Hohlraum, eine Lücke im alten SMEKALSchen Sinne, deren umgebende Bausteine, Fremdpartikel wie Gitterbausteine, „Lockerbausteine“ im Sinne jener Terminologie sind.

Haben sich wirkliche Keime einer Gastkomponente gebildet, die selbst nach oben hin keimbildend auf Teilchen des Wirts wirken, so wird es von der Größe dieser Keimbezirke abhängen, wie weit insgesamt eine gittermäßige Verklammerung in dem Wirt erfolgt. — Im allgemeinen wird sie dann gut sein nach unten und nach oben, d. h. an den Grundflächen der dann meist tafligen Gebilde parallel den Strukturebenen der betreffenden Anwachsipyramiden. Nach den Seiten hin wird das weniger zutreffen. Wegen des Fehlens von Struktur analogie in der dritten Dimension werden die oben ange-

setzten Wirtsteile nicht zusammenpassen mit den einfach weitergewachsenen Teilen des Hauptkristalls in den Zwischenbereichen. Es gibt Stoßstellen, Unterbrechungen des Gitters nach Art innerer Oberflächen BALAREWSCHER oder auch BÜRGERSCHER Prägung. K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) berücksichtigen weniger die obere Keimwirkung: nach ihnen soll oben in der Regel Lückenbildung eintreten in der Dimension von Netzebenenabständen in der Dicke und von der Breite der Kriställchen der Gastkomponente. Dann wären die eingebauten Fremdbereiche nur teilweise, einseitig nach unten gittermäßig mit den innerhalb der Toleranz erlaubten Spannungen verklammert. Bei dieser Gelegenheit sei noch auf Folgendes aufmerksam gemacht. Durch die Verknüpfung von Bauteilchen verschiedenen Bindungscharakters werden für die verschiedenen „randständigen“, unmittelbar durch eine Bindung miteinander verkettet zu denkenden Teilchen selbst gewisse Übergänge im Bindungszustand geschaffen, wie sie ja vielfältig auch für die Bausteine bestimmter einzelner Kristallstrukturen anzunehmen sind. Dies hat beachtliche Folgerungen für die atomphysikalischen Eigenschaften dieser nicht normalen Bauteilchen. — An die Bedeutung des Bindungszustandes für die Toleranz einer derartigen Verknüpfung (Teil II) sei noch erinnert.

Man erkennt, in welcher Weise Kristallisationsbedingungen bei dem gleichen System unterschiedliche Formen der „Einschlüsse“ ergeben können. Das ist wiederum nicht ohne Einfluß auf gewisse physikalische Eigenschaften. Insbesondere würde so ungleiches physikalisches Verhalten eines scheinbar doch völlig gleichen Produkts verständlich werden.

Die einmal von H. E. BUCKLEY (53) geäußerte (? später widerriefene) Vorstellung einer „allgemeinen Regel“, daß die trachtbeherrschenden Wachstumsflächen einer Kristallart aus reiner Lösung kaum Ablagerung fremder Bauteilchen erlitten, ist wohl recht irreführend. Die Begründung ist eigenartig: Schon die arteigenen Teilchen fänden Schwierigkeiten der Anlagerung, erst recht demnach wohl die fremden (wohl weil sie, dies im Sinne der sonstigen Äußerungen des Schrifttums, mit schwächeren Kräften gehalten würden). Diese Anschauung berücksichtigt doch weder die Ergebnisse der molekulartheoretischen Ansätze von KOSSEL-STRANSKI noch trägt sie dem Bindungszustand der Teilchen Rechnung.

In der oben genannten Abhandlung haben W. G. FRANCE und P. P. DAVIS (108) den Versuch gemacht, quantitative Gesetzmäßigkeiten ausfindig zu machen. Es sollten Beziehungen zwischen dem Fremdstoffgehalt der Mutterlauge und der vom wachsenden Kristall adsorbierten, soll heißen eingeschlossenen

Menge gefunden werden. Nach den bisherigen Erfahrungen sind solche nicht ohne weiteres zu erwarten. Ein Gleichgewicht kann sich so wenig einstellen, wie aus wässerigen Mutterlaugen mit Zonarbau entstandene Mischkristalle Gleichgewichtsprodukte sind, wie uns schon vor langem TAMMANN lehrte (vgl. I, S. 107)¹⁾. Den erzielten und doch für eine Anzahl von Beispielen recht gleichförmigen Ergebnissen ist daher eine praktische Bedeutung nur in demselben Sinn und soweit zuzuerkennen, wie sie auch für die bekannten Ermittlungen von Verteilungskoeffizienten bei der Mischkristallbildung gelten (Teil I!), wo sich auch eine vielsagende Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen kundtut. So nimmt es nicht wunder, daß die Ergebnisse trotz möglichst konstanter experimenteller Bedingungen für niedrigere Konzentrationen nicht in Einklang stehen mit den theoretischen Über-

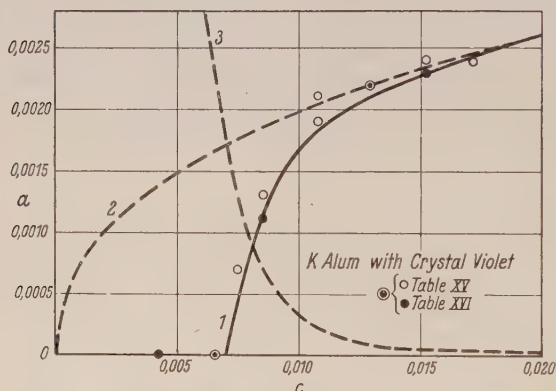


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der von wachsenden K-Alaunkristallen eingeschlossenen Menge des Farbstoffs Kristallviolett (nach FRANCE und DAVIS).

Harnstoff, Harnstoff mit Alkalihalogeniden, Alaun sowie Blei- und Bariumnitrat mit Farbstoffen, darunter Kristallviolett, für welches Musterkurven gezeigt sind (Abb. 1). Die Farbstoffe wurden kolorimetrisch bestimmt! Trägt man danach die Farbstoffmenge im Wirtskristall gegen die Konzentration der Mutterlauge auf, so ergeben sich nach den Verff. in allen Fällen Exponentialkurven recht ähnliche, die aber nicht durch den Nullpunkt gehen. Es wird weder die Adsorptionsisotherme noch LANGMUIRS Gleichung für monomolekulare Gasadsorption befriedigt. Die Deutung wird durch die folgende empirische jenen Gleichungen nachgebildete versucht:

$$a = k c^{1/n} - k' c^{-1/n'}$$

¹⁾ Die Angabe „amount of impurity . . . adsorbed by a crystal grown spontaneously under equilibrium conditions“ ist daher nicht ganz verständlich.

legungen über die Grenzflächenkatalyse und den praktischen Erfahrungen der Radiochemie und Geochemie über den Einbau kleinster Mengen. Aber gewiß sind für solche Nachweise wiederum die verwendeten Methoden viel zu wenig empfindlich.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Systeme in wässriger Lösung: Alkalihalogenide mit

wo der zweite Ausdruck formal einen „Gegen-Adsorptionsprozeß“ (Kurve 3) kennzeichnet, der für $c = 0 \rightarrow \infty$ wird und sehr schnell bereits bei niederen Konzentrationen auf Null abfällt. Die Forscher neigen der Ansicht zu, daß dies so verstanden werden müsse, daß ein Kristall bei Anwesenheit eines Fremdstoffs seine eigenen Gitterbausteine solange bevorzugt aufnehme, als sie leicht verfügbar sind. Dies wird auch von der Art der Grenzfläche abhängen. (Das Trachtproblem wird hier aber weiter nicht hereingezogen!). Die Grenzkonzentration, bis zu der dies praktisch vollständig geschieht, wird durch den zum Nullpunkt der Kurve gegebenen c -Wert ($c_1 > c = 0$) zahlenmäßig als gegeben angesehen.

Auf den einzelnen Wachstumsvorgang eines Kristalls bei konstanten Bedingungen gesehen, sind die einzelnen darstellenden Punkte der Kurven des obigen Diagramms natürlich das summierte Ergebnis des ganzen Ablaufs; sie geben kein Bild des Adsorptionsstadiums, sondern seines Zusammenwirkens mit dem innigst verknüpften „Überwachsen“. Daß sich dennoch ein solches reproduzierbares Bild herauschält, das formal die obige Deutung nach Teilvorgängen erlaubt – zweifellos liegt dem ein entsprechendes reales Geschehen zugrunde, und dieses Bild stimmt gut mit den Erwartungen überein –, dies beweist, daß durch derartige systematische und zweckmäßig geleitete Experimente sich anscheinend doch genügend reproduzierbare und lehrreiche Ergebnisse erzielen lassen und man so ins Quantitative erfolgreich vorstoßen kann.

Schon früher war von E. LASH und W. G. FRANCE (230) in primitiverer Weise ein Versuch in der Richtung unternommen. Bei Kristallisationsversuchen mit $\text{NH}_4\text{—Al—Alaun/Diamin Himmelblau FF}$ in einer Apparatur, die auch reproduzierbare W. G. Messungen der Flächen $\{111\}$ und $\{001\}$ erlaubte, letztere als „induzierte“, angefärbte Fläche (s. Kap. 7), wurde für eine dünne Wachstumsschicht einer Anzahl von Kristallen (für 8 Std.) die eingeschlossene Menge Farbstoff ermittelt und die Oberfläche nach Messungen errechnet und in Beziehung zur adsorbierten Menge zu setzen versucht. Selbst große Fehler bei der rohen Methode in Rechnung gestellt, ergab sich eindeutig, daß der Farbstoff keinerlei monomolekulare Adsorptionsschicht etwa bilde, was man angesichts des fortschreitenden Wachstums auch nicht annehmen würde. Aber das Ergebnis wird durch eine andere Beobachtung ergänzt, wodurch ein tieferer Einblick gewonnen wird. Verfolgt man bei fortschreitendem Wachstum eines Kristalls, wobei infolge der Verdunstung der Mutterlauge der Farbstoff sich mehr und mehr anreichert, das Verhältnis $\frac{V_{111}}{V_{100}}$, so zeigt sich erwartungsgemäß ein Ansteigen desselben; bei einer bestimmten Konzentration tritt eine sprunghafte Änderung ein,

von da an bleibt der Wert ungefähr konstant. Die für diesen Punkt ermittelte Farbstoffkonzentration kann als die der „Sättigung“ der Fläche (001) angesehen werden, die ein fast vollständiges Abbremsen des Wachstums bewirkt. Es ließ sich nun wieder ausrechnen, daß diese minimale Konzentration immer noch viel zu gering ist, um eine monomolekulare Bedeckung mit Farbstoff zu geben.

Dieses Ergebnis wäre, da es von allgemeinerer Bedeutung ist, an anderen Systemen zu kontrollieren. Natürlich hängt es auch vom Bindungszustand ab. In Fällen wie in diesem, wo es sich wohl um ein Dipolmolekül mit polarer Gruppe handelt, genügt also eine recht grobe und weitmaschige Blockierung, um die Anlagerung von Gitterbausteinen in den Zwischenräumen weitgehend zu verhindern.

Der Einfluß mehrerer fremder Lösungsgenossen wird sich im allgemeinen als Summe der Einzelwirkungen darstellen. Größere Mengen eines an sich inaktiven Stoffes, so vor allem etwa von Farbstoffmolekülen (BUCKLEY (57)), können jedoch schon eine deutlich schwächende Wirkung zeigen, indem sie auf die Verdrängungserscheinungen an der wirkenden Grenzfläche ändernd einwirken. Infolge chemischer Wechselwirkungen bei solcher Koppelung können natürlich unerwartete Wirkungen auftreten. Neue adsorptive Beeinflussungen können andersartige anomale Mischungen entstehen lassen. Es ist letztlich in der Metallkunde bei der Suche nach neuen Legierungen das gleiche und dort von großer Bedeutung, einerlei, ob es sich um (primäre oder sekundäre) anomale Mischkristalle — bzw. die Möglichkeit von deren Bildung unter geänderten Bedingungen — oder um andere Erscheinungen handelt.

Schon das unterschiedliche Verhalten basischer, neutraler oder saurer Lösungen gehört hierher. BUCKLEY (57) fand, daß je ein saurer und ein basischer Farbstoff in Mischung neutralisierend und also die spezifischen Wirkungen gegenseitig schwächend wirken. Einzelne Angaben findet man weiter noch im Kapitel zur Kristalltracht. —

6. Speziellere Fragen der Bindungszustände

Nach den bisherigen kurzen, allgemeineren Erörterungen wenden wir uns einigen spezielleren dynamischen Fragen und solchen der Kinetik dieser komplexen Grenzflächenvorgänge für verschiedene Bindungszustände und deren Beziehungen zu. Auch gewisse allgemeiner gültige und weiter führende Gedanken ergeben sich dabei.

Wir beginnen mit heteropolaren Gittern und Ionen als fremden Bauteilchen.

Zu Vergleichszwecken sei noch einmal kurz der Bildung echter Mischkristalle gedacht. Man hat also ein fremdes Ion gleicher

Valenz(A')¹⁾, dessen mit dem polaren Ion des Wirts gebildetes Salz ($A'B$) mit diesem Wirt (AB) Mischkristalle zu bilden vermag. Wachstumskinetisch ändert sich nach dem energetischen Ansatz nicht viel; die verfügbaren Plätze für ($A + A'$) sind von diesen beiden statistisch besetzt. Die zusätzliche Überlegung von K. SPANGENBERG (Teil I, S. 162) führte auf einen molekularen Rhythmus des Mengenverhältnisses beider Ionen in aufeinander folgenden Wachstumsschichten; dabei blieb statistischer Ersatz innerhalb jeder einzelnen Schicht erhalten. Für „unvollständige“ Flächen würde sich dies wohl weniger scharf ausprägen als für „vollständige“ nach allem, was über ihren wechselnden Stufenbau und über die Vergrößerungstendenzen bekannt gemacht ist.

Immer aber, um dieses Grundsätzliche nochmals zu betonen, herrscht dreidimensionale Strukturanalogie, d. h. wachstumskinetisch gilt dies alles für **sämtliche** Wachstumsflächen.

Es handle sich nun um ein Fremdion, das mit dem Ion entgegengesetzter Ladung des Wirtgitters kein diesem isomorphes aufbauen kann; auch sei, bei gleichem chemischem Bautypus, Isodimorphie ausgeschlossen. Alle jene Fälle, wo in komplizierteren Strukturen wegen eines möglichen Valenzausgleiches im System der Gegenionen der Grundsatz der einfachen „Raumisomorphie“ unter Ausnutzung der Toleranz sich durchzusetzen vermag, mögen zunächst noch zu den echten Mischkristallen gezählt sein und fallen daher hier auch heraus (Teil I, B 3). — In vielen einfacher aufgebauten Strukturen von einfachem Bautypus ist ein solcher Ausgleich nicht durchführbar. Z. B. ist schon im Gegensatz zu dem Tausch $O-OH$ in Silikatstrukturen mit 2- oder 3-dimensionalen $Si-O$ -Baunetzen in einfachen Orthosilikaten an einer isolierten SiO_4 -Gruppe ein solcher Ersatz nicht möglich, so daß ein etwa damit zu koppelnder Ersatz bei den Kationen nicht in Frage kommt. Bei Überschuß von (OH) im Bildungsmedium entstehen denn ja z. B. auch die Mineralien der Chondroititgruppe $xMg_2SiO_4-Mg(F,OH)_2$ als schichtige Doppelsalze.

Hier beginnt das Reich der Möglichkeiten für anomale Mischkristallbildung.

Es tritt nun auch die Frage nach dem Sättigungsbefund, der Zweiteilung auf Grund der Konzentration des Lösungsgenossen auf „Lösungsgenosse“ bezeichnet dabei hier das vollständige chemische Individuum, das aus dem „Fremdion“ und dem polaren Ion des Wirtkristalls gebildet werden kann.

Selten wohl ist ein erster einfacher Typ, wie er im System

¹⁾ Der Begriff „isomorphe Atome“ erscheint P. NIGGLI und H. STRUNZ (369) widersinnig. Nach einem Vorschlag von NIGGLI sollen die in Kristallstrukturen einander ersetzenden Atome usw. „diadoche“ genannt werden, wobei die Diadochie also offenbar auf Strukturen beschränkt sein kann. Die in nur „isotypen“ Kristallstrukturen einander entsprechenden Atome sind nicht diadoch (vgl. S. 404).

KClO_3 — KMnO_4 verwirklicht ist, wo aus KMnO_4 -haltiger Lösung u. a. homogen rot angefärbte Kristalle des Chlorats auswachsen und wo sich ganz eindeutige wechselseitige Beziehungen zu regelmäßigen Aufwachsungen der beiden Kristallarten ergaben (II, 149)¹⁾. Es liegt hier sogar noch ein schwieriger Grenzfall vor. Man hat zwei Salze mit gleichem Kation und zwei Anionkomplexen gleicher Ladung und von sehr ähnlichem Raumbedarf. Die beiden Kristallarten lassen keinerlei Isodimorphiebeziehungen erkennen, wenn sie auch durch ähnliche Deformation aus demselben strukturellen Grundtypus, dem NaCl-Typus, ableitbar sind. KClO_3 ist deformierte Kalkspatstruktur, die Beziehungen von $\text{ABX}_4(\text{BaSO}_4)$ zum NaCl-Typus erläuterte bereits P. NIGGLI. Immerhin konnte an ein mischkristallartiges Eingehen des Ions $(\text{MnO}_4)'$ in das KClO_3 -Gitter nach den bisher geschilderten Umständen durchaus gedacht werden.

Die folgenden allgemeingültigen Befunde sprachen gegen die Annahme echter Mischkristalle; die Strukturbeziehungen seien erst später kurz dargelegt (Kapitel 9).

1. Man beobachtet bei der Auskristallisation aus verschiedenen gemischten Lösungen keineswegs einen kontinuierlichen Übergang der Trachten, geknüpft an eine entsprechende Skala der Farbtiefe in Rot, einem offenbar kontinuierlich veränderlichen Mischungsverhältnis der Komponenten in den Kristallen in Abhängigkeit von dem der Mutterlauge entsprechend. Dieser Befund kann als ein experimenteller Beleg für das Vorhandensein einer Mischungsgrenze im Sinne der früheren Ausführungen (Kap. 4) gewertet werden. Diese Grenze liegt hier bei einer verhältnismäßig hohen Konzentration — sie wurde quantitativ noch nicht bestimmt —, weil auch die Verwandtschaft der beiden Strukturen eine recht große, Mischkristallkomponenten ähnliche ist.

2. Es gibt deutliche experimentelle, mit strukturellen Überlegungen übereinstimmende Hinweise für eine selektive Anfärbung, d. h. Fehlen einer Strukturanalogie auf gewissen, auch niedrig indizierten Wachstumsflächen.

3. Es konnten Einwachsungen mikroskopischer Größenordnung von KMnO_4 im Wirt, gewissermaßen ein Bindeglied zwischen den gröberen regelmäßigen Verwachsungen und den optisch nicht mehr auflösbaren, homogenen Mischungen beobachtet werden. Dies widerspricht dem natürlichen Ablauf einer primären Mischkristallbildung aus Lösung.

4. In gleiche Richtung weist die Beobachtung eutektähnlicher Restkristallisationen einschrumpfender Mutterlaugeurenste²⁾.

¹⁾ Inzwischen erschienen in Z. Krist. A **96**, 111—149; 1937.

²⁾ Strukturell gehören sie zum echten schriftgranitischen Typ im Sinne von E. GÄCKEL (II, 47).

Anders liegt der Fall dort, wo ein Fremdion anderer Valenz als Lösungsgenosse vorhanden ist. Man denke etwa an das Verhältnis von Pb zu NaCl oder KCl, an Sr und KCl, hier im zweiten Fall bei fast gleichem Raumbedarf der gleichsinnig geladenen Ionen. Zunächst wäre immer zu prüfen, ob nicht etwa isomorpher Einbau nach Art des Typus $YF_3 \cdot CaF_2$ möglich ist (vgl. Teil I, S. 125). — Sind keine isomorphen Kristallarten bekannt, so denkt man allgemein gern an Valenzausgleich durch einfache Lückenbildung im Gegenionenteilgitter. Aus rein kristallchemischen Erwägungen ist diese bei sehr ähnlichem Raumbedarf der Ionen bestehende Auffassung nicht unbedingt abzulehnen. Doch denken wir sonderlich für sehr einfache chemische Bauformeln eher an andere Formen des Einbaus, die zu den anomalen Mischkristallen zu stellen, aber in den wenigsten Fällen bisher experimentell wirklich aufgeklärt sind. Dies ist z. B. für das Blei hinsichtlich seines Einbaus in die Alkalihalogenide der Fall (S. 283). In solchen Fällen ist hierzu häufig Gelegenheit gegeben durch die Neigung jener Elemente zur Komplexbildung in den betreffenden gemischten Mutterlaugen und die Strukturbeziehungen dieser Komplexsalze zu den einfachen Salzen (gleicher elektronegativer Ionen!). Es wird dabei von dem Ausmaß der Komplexbildung in Abhängigkeit von der Konzentration des Fremdstoffzusatzes abhängen, ob das Löslichkeitsprodukt des (oder eines) betreffenden Komplexsalzes erreicht wird oder nicht, m. a. W. ob sich Keime der Gastkomponente bilden und auch weiterwachsen können oder nicht, ob also im Grunde die nach STRANSKI in I, B II 3 gegebenen Entwicklungen über das isomorphe Fortwachsen in sinngemäßer Übertragung möglich sind oder nicht. Ist es nicht der Fall, kann nur wie vorher ein molekulardisperser Einbau auf Grund überwachsender Adsorption in Frage kommen.

Auch typenmäßig ist, strukturell gesehen, dieser Einbau komplizierter als in dem weiteren, sich hier anschließenden Unterfall der eigentlichen GRIMMSchen Mischkristalle, über deren früher zu den echten Mischkristallen gerechneten Aufbau man ja auf Grund wachstumskinetischer Überlegungen (Teil I, B II 3, 4) zu anderen Vorstellungen als auf Grund kristallchemischer gekommen war. Wir sind heute bereits noch schärfer der Auffassung, diesen Aufbau folgerichtig zu unserer Gruppe rechnen zu müssen¹⁾. Auf Grund des energetisch bedingten unterschiedlichen Verhaltens höherwertiger Ionen an Gittern mit niedriger geladenen Bauteilchen und umgekehrt werden voraussichtlich Unterschiede in der molekulardispersen Verteilung der Gastpartikel im einen gegenüber dem anderen Fall zu erwarten sein.

Die damaligen Erörterungen, immer für Sättigung am Lösungs-genossen, waren übrigens in wachstumskinetischer Hinsicht nicht ab-

¹⁾ Nur ihr röntgenographisches Verhalten könnte heute noch davon abhalten (Abschnitt C, Kapitel 1).

geschlossen. Das Prinzip des Aufbaus „GRIMMScher Mischkristalle“ wurde am kubischen Ionengitter vom Typus NaCl entwickelt; so wurde die Frage nach der Tracht der Mizellen oder Elementarkriställchen $Kt''An''$, die wie die Ziegel in einem Mauerwerk von Schichten $Kt'An'$ als Mörtel gewissermaßen eingehüllt sind, nicht angeschnitten. Der Aufbau war offenbar von STRANSKI auch ganz im Sinne der von SPANGENBERG erdachten Rhythmik des Vorgangs vorgestellt. Selbstverständlich wurden diese Elementarblöcke als von „vollständigen“ Flächen begrenzt angenommen. Dies war für das gewählte Beispiel der Würfel {100}. Ob andere Fälle möglich sind, blieb völlig offen. Die Frage muß wohl grundsätzlich bejaht werden, wenn auch mit der STRANSKISchen Einschränkung betreffend den Aufbau aller „unvollständigen“ Flächen. Das gleiche gilt für die viel komplizierteren Verhältnisse aller niedriger symmetrischen Kristallarten, wo nicht mehr eine oder gar „die“ vollständige Form ausreicht, ein geschlossenes Wachstumspolyeder zu bilden. Daß ein solches Kristallpolyeder als stabiler Wachstumskörper selbst in reiner wässriger Lösung, wo das Lösungsmittel, wie etwa bei Steinsalz, noch nicht als trachtbeeinflussender Lösungsgenosse auftritt, nicht ohne weiteres zu fordern scheint, dürfte schon aus den Kristallisationserfahrungen an Kristallen des CsCl-Typus hervorgehen; denn diese bilden unter solchen Bedingungen teilweise neben {110} eindeutig {100} oder wohl gar {100} allein. Wenigstens ist dies der vorläufige, durchaus unvollständige Stand unserer Erkenntnis, die durch Untersuchung der im reinen Dampf entstehenden Kristalltracht zu fördern wäre.

Es ist hier wohl auch zu fordern, um auch an diesen Punkt einmal zu denken, daß der gesamte Kristallbildungsprozeß dieses Typs von „Mischkristallen“ mit dem reinen Keim einer Komponente seinen Anfang nimmt. Nach den atomchemischen Gegebenheiten und daraus folgenden chemischen Eigenschaften ihrer Salze wird wohl durchweg die Komponente mit den höher aufgeladenen Ionen die schwerer lösliche und zuerst ausfallende sein, soweit anhydre Salze in Frage kommen.

Ist dieser Keim und damit das auswachsende Elementarkriställchen von vollständigen Flächen umgrenzt, so verläuft das Wachstum wie früher beschrieben. Ist die Tracht jedoch auf Grund irgendwelcher beeinflussender Faktoren eine andere, so daß auch die kristallographischen Scheinflächen der „unvollständigen“ an seiner Begrenzung teilnehmen, so ist noch völlig offen, ob diese Tracht auch im Makrokristall zum Ausdruck kommt. Es ist denkbar, daß die umhüllende Schicht $Kt'An'$ die molekularen Treppen von $Kt''An''$ zum Verschwinden bringt, sowohl anfangs bei der ersten Keimanlage als auch in endloser Wiederholung bei jedem später gebildeten Elementarkriställchen solcher Tracht aufs neue. Es wird dies auch von den eigenen Tracht-

bedingungen der Verbindung $Kt'An'$ abhängen; die Trachtverhältnisse beider Komponenten müssen sich ja durchaus nicht gleich sein. — Es wäre wohl eine dankbare Aufgabe, diese Verhältnisse an einem geeigneten Beispiel durch die „Mischungsreihe“ hindurch zu verfolgen.

Viele Farbstoffe sind Salze meist schwacher Basen oder Säuren und als solche in wässriger Lösung schwach dissoziiert. Die entsprechenden Kristallstrukturen sind daher als Radikalionengitter anzusehen. Das Radikalion ist, verglichen mit dem Raumbedarf des mit ihm verknüpften Ions, meist Na' , Cl' , $(NO_3)'$, sehr groß. Gebräuchliche Stoffe wie die roten Ponceaufarbstoffe oder wahrscheinlich auch Methylenblau gehören dahin; erstere sind K-Salze mit Sulfogruppen, das Blau ein salzsaures (oder auch salpetersaures) Salz und dann als kompliziert substituiertes NH_4Cl auffaßbar (A. NEUHAUS (267)). Da die adsorptive Anheftung dieser großen Molekülreste zweifellos mittels derselben polaren Gruppen bewerkstelligt wird, an denen auch im Farbstoffmolekül die Verknüpfung zum Gegenion zu suchen ist, so ist sie erscheinungsmäßig kaum anders als die von Dipolmolekülen ähnlicher Art. Wir besprechen daher einige kinetische Fragen erst im nächsten Abschnitt gemeinsam mit diesen letzteren.

Die bisherigen allgemeinen Betrachtungen galten streng nur für „vollständige“ Flächen an heteropolaren Gittern, weil ihnen auch nur der entsprechende Ansatz nach STRANSKI zugrunde lag. Bei den „unvollständigen“ Flächen, sofern wir uns nur der qualitativen Erweiterungen für sie in II, S. 421 ff. erinnern, eröffnen sich nur neue und bessere Möglichkeiten, derartige Fremdionen auf Grund höheren Energiegewinns festzuhalten und beim Wachstumsprozeß einbauen zu lassen an all den konvex-konkaven Anlagerungsortern des Subindividuenfeldes mannigfaltigster Prägung. Je niedriger symmetrisch eine Kristallart ist, um so eher wird wegen der dann notwendigen Ausbildung auch solcher Flächen hierzu Gelegenheit sein. Es ist daher außerordentlich wahrscheinlich, daß solche Flächen, verglichen mit vollständigen, wegen ihres schnelleren Wachstums unter gleichen Bedingungen prozentisch eine höhere Zahl solcher Fremdionen einfangen. Will man verschiedene unvollständige Flächen hinsichtlich des Erfolges miteinander vergleichen, so kann nur eine genaue Untersuchung der speziellen Geometrie und der Konfiguration des jeweiligen Subindividuenfeldes dies voraussagen.

Es braucht dieses Mehr an eingeschlossener Fremdsubstanz sich weder chemisch-analytisch noch röntgenographisch nachweisen zu lassen, aber doch durch die empfindlichere Optik und durch Strahlungsvorgänge bemerkbar machen. Auf diese Weise wäre eine Deutung der primären Ursache des Sanduhrbaus der Titanaugite ebenso ermöglicht wie die des Sanduhrbaus der O. HAHNSchen Radiographien

von Salzkristallen, deren Lösungen radioaktive Elemente in Spuren (unterhalb jeglicher analytischer Nachweisgrenze) beigemischt waren, in die aber diese Elemente nicht als vikariierende Ionen einzugehen vermögen. Eine solche wachstumsgenetisch verständlich gemachte Möglichkeit wäre aber, wie man leicht einsieht, genau so unter strengen Isomorphieverhältnissen gegeben. Demgemäß wäre dann also wiederum eine Entscheidung über die Begründung von Sanduhrbau schlechthin nicht ermöglicht. Es ist ferner in Betracht zu ziehen, daß eine Anlagerung von z. B. $Kt'An'$ an $Kt''An''$ oder umgekehrt auf solchen Subindividuenfeldern sehr wohl Änderungen in der Vergrößerungstendenz derselben hervorzurufen vermag. Das geänderte Gepräge des Feldes muß insgesamt die Werte der makroskopischen W.G.-Werte beeinflussen. Nur mühsame Rechnungen im Einzelfall versprechen hier Fortschritte. Ein Ergebnis ist allgemein nicht zu übersehen.

Durch so verstärkte Einlagerung fremder und im Raumbedarf stärker abweichender Fremdionen werden selbstverständlich zugleich die sich in Gitterspannungen ausdrückenden Gitterstörungen größere sein. So mögen entsprechend stärkere Aufblätterungen, gröberer Mosaikbau, höhere Ausmaße von Fehlorientierungen ebenso die Folge sein, wie es für echte Mischkristalle schon in Teil I als morphologische Folgerungen beschrieben wurde.

Schließlich ist es übrigens auch an vollständigen Flächen denkbar, daß auf die Dauer eines Wachstumsprozesses sich die energetische Bevorzugung von Randörtern gegenüber Fremdionenansatz bemerkbar macht, wenn auch reales Wachstum neue Störstellen auf der Oberfläche schafft (vgl. Teil II, S. 415). Das Ergebnis wäre dann nicht die von SMEKAL behauptete statistische Verteilung wenigstens dieser chemischen Lockerstellen — die wir im Grunde doch für die einzigen halten. Vielmehr zeitigte das eine relative Anreicherung längs der Gratbahnen wachsender Kristalle, die sich selbstverständlich wiederum einem chemischen Nachweis entzöge. Die von O. HAHN (I, 42) gezeigten Radiographien von Steinsalzkriställchen, die in mit ThB (als Bleisotop) indizierten Mutterlaugen gewachsen sind, zeigen diese Erscheinung ganz deutlich.

AUS STRANSKIS Untersuchung über das Wachsen an GRIMMSchen Mischkristallen ging die Bedeutung der Ladung für die Anlagerungsenergien, damit, nach dem Grundsatz der ganzen Theorie, schließlich für die Häufigkeit des Ereignisses der Anlagerung hervor. Welche Bedeutung angesichts dieser Verhältnisse gar die Konzentration gewinnt, liegt auf der Hand. Ausmaß der adsorptiven Belegung kann für das weitere Geschehen an der Grenzfläche entscheidend sein. Die W.G. der Fläche hängt stark davon ab, denn die Belegung bestimmt das Maß der Wachstumshemmung (S. 217).

Heteropolares Wirtgitter, homöopolarer Charakter des Fremdstoffs

Für Überlegungen zu dieser Kombination sind insbesondere die in Teil II mitgeteilten Erfahrungen über Adsorption von J. H. DE BOER wertvoll. Wir haben hier wesentlich an organische, Molekül-gitter bildende Stoffe zu denken. Viele hierhergehörige organische Farbstoffe sind aus der berechtigten Erwartung heraus, wegen der Färbung zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen, bei experimentellen Untersuchungen als Lösungsgeossen von Salzen verwendet; das reichhaltige Schrifttum, in dem derartige Erfahrungen niedergelegt sind, ist jedoch, wie man bei eingehenderem Studium heute schnell erkennen muß, verhältnismäßig wenig aufschlußreich. Viele solcher Farbstoffe bilden übrigens auch Ionen: für manche ist Konstitution und Verhalten in wässriger Lösung noch umstritten (vgl. auch oben S. 197). Vor allem hat man früher auch den bindungsmäßig ganz andersartigen Charakter dem Wirt wie auch anderen Stoffen gegenüber, auf die man gewonnene Erfahrungen anzuwenden hoffte, gar nicht in Betracht gezogen! Erst A. NEUHAUS (267) hat hier, wenn wir nun die vorher erwähnten Farbstoffionen einbeziehen, wertvolle orientierende Betrachtungen angestellt; die Schwierigkeiten systematischer Ordnung des Materials sind groß. Bindende Schlüsse konnten mangels jeglicher Strukturdaten der Farbstoffe nicht gezogen werden.

An vollständigen Flächen werden zwar Moleküle mit Dipolmoment oder induzierte Dipole an den Ionen einer Art in gitterhafter Anordnung angeheftet werden können. Die Bindung ist viel schwächer als die der arteigenen Ionen des Trägers, ja im allgemeinen wohl auch als die der Dipole des üblichen Lösungsmittels. In seltenen Fällen nur wird diese Anordnung und Dimensionierung zum entsprechenden Molekül-gitter (Dipol-gitter) passen, also einen auswachs-fähigen Keim darstellen. Im allgemeinen — man denke an die Abstoßung der gleichgerichteten Dipole, an die gegenüber dem unterliegenden Gitter zunächst beliebig gelegenen und gewinkelten Molekülreste¹⁾, an die nur schwache Bindung durch VAN DER WAALSSche Kräfte für weitere Schichten über der ersten — wird nur eine in unserem Sinne strukturgleichgültige, leicht verdrängbare Adsorption als reine räumliche Ordnung, kaum anders wie die von Kettenmolekülen sogar an flüssigen Oberflächen, vorliegen. Sie wird so wenig Bedeutung haben wie, im allgemeinen, eine Adsorption von Lösungsmittelmolekülen.

¹⁾ Arbeiten wie die von S. H. BAUER und A. POLLACK (13) können hier manche wertvolle Arbeit im einzelnen leisten. In der genannten wird auf Grund einiger spezieller Annahmen über die Orientierungskräfte die Winkelung der Molekülachsen an Grenzflächen diskutiert und mit der Erfahrung verglichen.

Was günstigenfalls die Form der Einlagerung anbetrifft, so kann man sie sich angesichts der meist geringen Löslichkeit dieser Stoffe, somit der praktisch im allgemeinen geringen Konzentration im Bildungsmedium kaum auf kolloide Gitterbereiche ausgedehnt vorstellen. Eine bevorzugte Einlagerung von Dipolen an Randstellen wird wegen der ebenso heftigen Verdrängung durch die arteigenen Bausteine des Wirtgitters dort kaum in Frage kommen.

Neutrale Moleküle, auch Assoziationsprodukte solcher, werden im Innern durch schwache VAN DER WAALSSche Kräfte festgehalten. Die Möglichkeit „orientierter“ Anlagerung ist fraglich. In vielen Fällen aber kann wohl, je schneller das Kristallwachstum der Wirte erfolgt, um so besser ein Um- und Einschließen von Partikeln erfolgen. Dies soll „adsorptiver Einbau“ heißen (siehe Kapitel 10). Er erfolgt grundsätzlich nur deshalb, weil aus mehr zufälligen Gründen eine Selbstreinigung in molekularen Dimensionen nicht stattfand, sei es wegen zufälliger Nichtverdrängung von Dipolen usw., sei es aus Gründen rein mechanischer Trägheit der großen, einmal an der Oberfläche festgehaltenen Komplexe mit großer mittlerer Verweilzeit.

Aus der Beobachtung, daß an einem Ionengitter Einschlußbreichtum oder quasi-homogene Verunreinigung im Innern von Anwachs-pyramiden, relative Armut dagegen in den Gratbahnen herrscht, darf auf nicht-ionistischen Aufbau des Fremdstoffs geschlossen werden. Eine derartige Feststellung ist nicht belanglos. Umgekehrt ist das positive Heraustreten von Gratbahnen offenbar weniger eindeutig.

Unter den unvollständigen Flächen sind die mit einioniger Besetzung offenbar wieder besonders lehrreich und typisch, auch allein einfach zu behandeln. Alle anderen, etwa wie der (110)-Typus von NaCl, nehmen praktisch eine Zwischenstellung ein. Die ersten dürfen hier für viele Fälle praktisch als Ebenen angesehen werden, soweit wenigstens das Subindividuenfeld einigermaßen gleichartig ist. Über Anordnung und Besetzung polarisierbarer Gebilde ist schon Teil II, S. 420f. berichtet, über die neutralen Gebilde auf Lücke ebenso. Immer sind diese groß gegenüber dem Raumbedarf der polaren Gitterbausteine der Wirtkristalle.

Wesentlich ist aber noch der folgende Gesichtspunkt.

Eine wie in Abbildung 12 b des Teils II dargestellte Dipoladsorption kann zwar „gerichtet“, dennoch im Sinne unserer ganzen Überlegungen durchaus strukturgleichgültig, nicht anders schließlich wie der Lösungsmitteldipole sein. Sie sind zwar entsprechend leicht verdrängbar wie diese letzteren, mögen aber doch bei komplizierterer Konfiguration und Größe eine relativ starke Bremsung für die W.G. der beherbergenden Fläche hervorrufen, da sie eine lange mittlere Verweilzeit besitzen und eben nur langsam durch seitliche Abrollung verdrängt werden.

Anders ist schon die Wirkung schwacher Farbstoffionen beträchtlicherer Größe und von Dipolen bei spezifischer Adsorption an unvollständigen Flächen, wie es schematisch dem vorigen gegenüber in Abb. 2a dargestellt ist¹⁾. Je nach dem Verhältnis von Größe und Stärke der von der Kugelgestalt und -symmetrie stark abweichenden Ionen und von Länge und Dipolmoment bei den Dipolen ist mit einer entsprechend nachhaltigen Außenwirkung zu rechnen. Die Verweilzeit ist relativ groß, die Verdrängung schwer, adsorptive Anlagerung von Gitterbausteinen in nächster Schicht ein untergeordneter und seltener Vorgang, d. h. mit langer Inkubationszeit. Die Fläche ist, steigend mit zunehmender Konzentration dieses Fremdstoffs in der Lösung, hinsichtlich eines Wachsens weitgehend „blockiert“. Eine starke Bremsung des Normalenwachstums ist die Folge (vgl. S. 217).

Das STRANSKI-Problem der Struktur einioniger Flächen rückt hier in neue Beleuchtung. Man erinnere sich der zögernden und kritischen Einstellung von Kristallographen, schon wegen der anscheinend schwer zu umgehenden Notwendigkeit „ebener“ Flächen dieser Art bei den häufigen regelmäßigen Verwachsungen. Auf verschiedene Ansichten im Zusammenhang mit dieser Fremdstoffadsorption an ihnen haben wir im Kapitel zur Kristalltracht zurückzukommen.

Erfahrungsgemäß macht schon eine geringfügige stereochemische Änderung im Molekül eines organischen Stoffes die dilute Aufnahme durch ein fremdes Kristallgitter unmöglich. Die empfindlichen konstitutiven Einflüsse verändern eben die Raumgestaltung des Moleküls, relative Lage von Teilladungen, den Dipol mit dem resultierenden Gesamtmoment, eventuell schon seine Lage zum Hauptkomplex des Moleküls (vgl. weiter unten). Gerade diese experimentelle Tatsache gibt aber eigentlich in einem solchen praktischen Beispiel bereits wieder eine stichhaltige Begründung ab dafür, daß es sich um eine spezifische, nicht strukturgleichgültige Adsorption handelt. Nicht anders ist es mit der umgekehrten Erfahrung, daß eine nur sehr geringe Änderung des Gitters das Verhalten einem gegebenen Farbstoff gegenüber völlig verändert. Es steht dies in völliger Analogie zu der in Teil II besprochenen engen Toleranz bei Verwachsungen von Molekül-

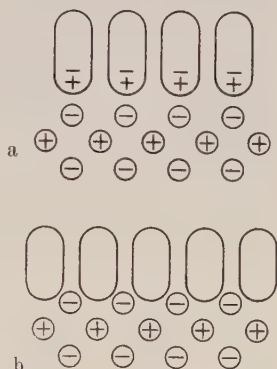


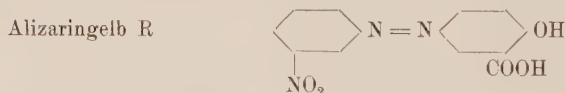
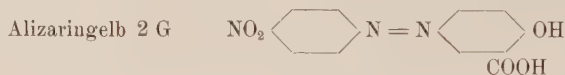
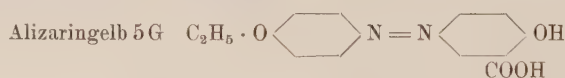
Abb. 2. a) Spezifische Adsorption eines Dipolmoleküls an einer „unvollständigen“ Fläche eines Ionengitters, schematisch. b) Mögliche adsorptive Anlagerung neutraler Moleküle ebendort.

¹⁾ Es sei dies des Zusammenhangs halber erst hier behandelt. Vgl. demgegenüber aber auch Abb. 2b.

gittern bzw. bei der Verknüpfung in Übergangszuständen (Ionengitter-Dipolanheftung).

Ein Beispiel für die erste Erscheinung geben die Ponceau-farbstoffe gegenüber K_2SO_4 ab. Diese substantiven Monoazofarbstoffe unterscheiden sich durch die Zahl und Stellung von Sulfo- gruppen am Naphtol- bzw. Naphtylaminkomplex, ferner in dem an den letzteren jeweilig durch die Azogruppe gebundenen Rest. Nur „Kristall-ponceau“ wird nach den orientierenden Untersuchungen von A. NEUHAUS (267) von K_2SO_4 gut aufgenommen; zwei andere, darunter „Ponceau 2 R“ schwach, alle übrigen gar nicht. (Eine gewisse Einschränkung hinsichtlich der bekannten Unübersichtlichkeit der Arbeitsbedingungen vorbehalten.)

Ein noch einfacher und besonders eindringlicher Fall scheint bei der mit Trachtänderung verbundenen Anfärbung vorzuliegen, die K_2SO_4 durch Alizarin gelb 5 G, abgeschwächter auch durch Alizarin gelb 2 G in saurer Lösung erleidet. H. E. BUCKLEY (54, 57) bildet jedenfalls /a gestreckte Prismen {021} mit großer Endbegrenzung {100} ab. Auf {100} scheint eine Chiasolith-artige Zeichnung aufzutreten, {100} in seinen Anwachsipyramiden im wesentlichen allein angefärbt zu sein; je mehr Farbstoff die Nährlösung enthält, um so tafliger sollen die Kristalle nach {100} werden. Der Fall ist besonders lehrhaft durch gewisse, S. 341 besprochene Folgerungen für mechanisches Verhalten der Kristalle. Es folgen noch die Konstitutionsformeln der beiden Farbstoffe wie auch eines dritten unwirksamen (Alizarin gelb R), die das Maß sterischer Änderung mit dem Effekt zu vergleichen gestatten. Man beachte die in m-Stellung gelegene (NO_2)-Gruppe bei Alizarin gelb R gegenüber der p-Stellung entsprechender Gruppen bei den beiden gemeinsamer Wirkung.



Zahlreiche weitere derartige Angaben kann man, insbesondere über Azofarbstoffe mit einer oder mehreren Sulfonat-, auch anderen zusätzlichen und stellungsverschiedenen Gruppen, den Arbeiten von H. E. BUCKLEY (57 ff.) entnehmen, umfangreichen Serienversuchen an verschiedenen anorganischen Salzen, $KClO_3$, $KClO_4$, K_2SO_4 . Diese legten insbesondere quantitativ die relative Trachtbeeinflussung der verschiedenen Farbstoffe an diesen Salzen fest, sind jedoch für die Frage

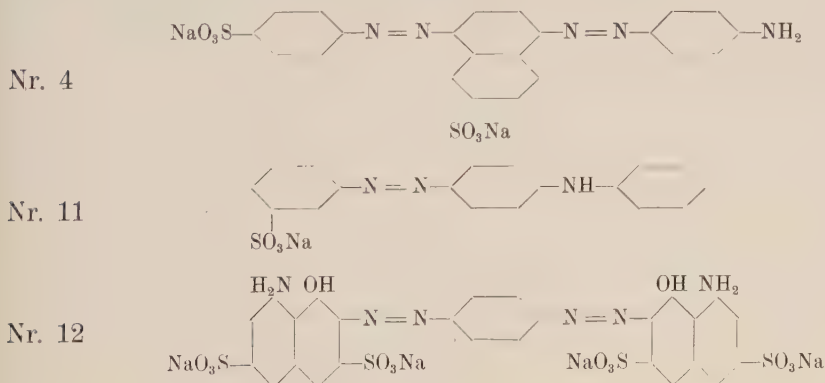
der Anfärbung und der anomalen Mischkristallbildung weniger ergiebig und eindeutig, in diesem Sinne durchaus auch nur qualitativ. Solche Untersuchungen müssen in der Richtung, will man überhaupt weiter kommen, eine fruchtbare Ergänzung finden, daß nach der von uns eingeführten dynamischen Methode die Grenzflächenstrukturen miteinander verglichen werden, nachdem zunächst einmal das Gesetz der Verwachsung festliegt; oder daß mindestens da, wo die Strukturklärung wie bei diesen kompliziert aufgebauten Stoffen in absehbarer Zeit nicht zu erwarten steht, doch Raumbedarf und Molekülgestaltung mit den Anheftungsmöglichkeiten an den in ihrer Struktur bekannten Grenzflächen in Beziehung gesetzt werden.

Andererseits sei das Verhalten der Gruppe der Erdalkalinitrate gegen Methylenblau betrachtet. Das Blei- und das Bariumsulfat nehmen in der nun schon beschriebenen Weise den Farbstoff gut auf. Das Strontiumsulfat färbt sich ziemlich schlecht an. Erst die Beimischung der anderen ergibt auch hier die Möglichkeit zu intensiverer Anfärbung. Die Gitterdaten für die beherbergende Fläche (100) dieser Nitrate sind

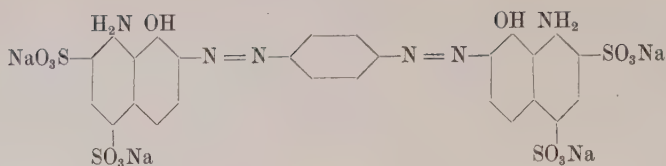
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$a_0 = 7,81 \text{ \AA}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$a_0 = 7,84 \text{ \AA}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$a_0 = 8,11 \text{ \AA}$

Die Struktur des Farbstoffs ist zwecks Vergleichs noch nicht genügend bekannt. Immerhin scheinen, an diesen Daten gemessen, die Verhältnisse hier etwas erstaunlich.

Lehrreich wird es sein, die tiefere Ursache für die folgenden Verschiedenheiten an der Gruppe der Alaune zu ergründen, für deren einzelne Glieder eine etwas verschiedenartige Struktur von H. LIPSON u. C. A. BEEVERS (241) behauptet worden ist. E. LASH u. W. G. FRANCE (230) fanden erstens, daß $\text{NH}_4\text{—Al}$ -Alaun auf Anfärbung und Trachtwechsel hin in gleicher Richtung, aber quantitativ abgestufter Weise affiziert wird durch die folgenden Farbstoffe



Nr. 13



Die Reihenfolge der Einwirkung ist $4,13 > 11 > 12$. Einen Vergleich lassen zunächst nur die Paare 4—11, 12—13 zu. Die Stellung der SO_3Na -Gruppe ist es, die bei den im übrigen gleichen (oder ähnlichen) Molekülbauten von Belang ist. Dies ist, wie man in anderem Zusammenhange ersieht, auch die Meinung von BUCKLEY (57). Bei dem dem vorigen analogen K—Al-Alaun ist nun schon Nr. 12 ganz ohne Einfluß. Bei dem Cs—Al-Alaun dagegen ist das Bild ein wesentlich anderes. Hier zeigt gerade Nr. 13 keinerlei Einwirkung, dagegen Nr. 11. Auch Bismarckbraun erweist sich als von starkem Einfluß, indem es fast reine Würfel liefert, wohingegen dieser Farbstoff bei den anderen ganz wirkungslos ist.

Strukturen mit metallischem Bindungszustand

Regelmäßige Verwachsungen metallischer Stoffe sind bekannt. Es fragt sich, ob es auch ihnen entsprechende primäre anomale Mischkristalle geben kann. Sie müssen aus dem Schmelzfluß entstehen, in dem der Fremdstoff homogen gelöst enthalten sein muß. Daß alle Atomarten, die diese Forderung der „Mischbarkeit“ erfüllen, auch Mischkristalle mit der Grundsubstanz der erstarrenden Schmelze bilden können, ist sicher nicht richtig (SMEKAL (12*)).

Zahlreich sind die „Verunreinigungen“ der technisch hergestellten Metalle. Moderne spektralanalytische Untersuchungen lehren, daß auch noch die „reinsten“ Metalle solche enthalten (vgl. W. GERLACH (136)).

Die Metallographie kennt zunächst allgemeiner die Erscheinung, daß die Verunreinigungen in den primären Kornaggregaten der technisch hergestellten metallischen Gußblöcke im Schmelzrest an den Korngrenzen angereichert sind. Die Bedeutung dieser „Häute“ von „Zwischensubstanz“ für viele metallkundlich wichtige Arbeitsprozesse ist von G. TAMMANN immer wieder hervorgehoben (18*).

Sicherlich gehen aber auch Fremdatome in das Gitter des Einzelkristalls bis zu einem gewissen Ausmaße mit ein (siehe auch (374)). Es fragt sich, in welcher Form dies geschieht. Bisher wird hier wohl durchweg einfach „feste Lösung“ angenommen. Soweit metallische Fremdatome selbst in Frage kommen, können sie gemäß den Darlegungen des Teil I überwiegend atomar, sei es in Substitutionsmischkristallen, sei es auf Zwischengitterplätzen, eingebaut werden. Es entstehen die Legierungen und intermetallische Verbindungen. Handelt

es sich andererseits um Atome von Metalloiden, so werden sie atomar verteilt auf Zwischengitterplätzen unterzubringen sein. Die Verteilung wird durchaus ungleichmäßig sein können. Es hat dann höchstens formalen Sinn, die betreffenden sie enthaltenden Gitterzellen etwa als eingebaute Blöckchen von Karbid, Nitrid usw. zu bezeichnen. — Es hat aber Sinn, etwa zu untersuchen, ob die auch bekannten größeren Einschlüsse solcher Verbindungen angesichts der bekannten Strukturbeziehungen zum Reinmetall nicht etwa orientiert eingelagert sind. Unseres Wissens fehlt eine solche Kenntnis, wenigstens für primäre Produkte.

Es ist möglich, daß die Eigenart des metallischen Bindungszustandes die Bildung primärer anomaler Mischkristalle unterbindet, mindestens weitgehend in dem Konzentrationsgebiet unter dem Sättigungswert der Schmelze an dem Fremdmittel oder einer es enthaltenden Verbindung. Eine systematische Untersuchung in dieser Richtung fehlt völlig. Sie hätte auf der Grundlage einer Einteilung der Metalle wie der von BERNAL (vgl. U. DEHLINGER (4*)) zu erfolgen. Dabei müßte sich auch noch zeigen, wieweit sich überhaupt hinter Mischbarkeit bzw. Legierungsbildung anomale Mischkristalle verbergen oder nicht. Wieweit dann auch im Bereich dieses Bindungszustandes der bekannte Einfluß von Verunreinigungen auf die K.Z. (Korngröße) — neuere Literatur vgl. auch in (11*) — im gleichen Sinne auf selektiv-adsorptive Vorgänge zurückgeht, wäre ebenso zu untersuchen.

Ganz im Sinne des soeben ausgesprochenen Zweifels liegt eine Untersuchung von G. WASSERMANN (406), in der die Frage so formuliert wurde: Ist eine Metallverbindung im Grundmetall molekular, oder atomar gelöst? Die Lösung wird an einem Beispiel gesucht, in dem die bei dem Vergütungsprozeß eine Rolle spielende eingelagerte Verbindung (MgZn_2) mit dem Grundmetall (Al) stofflich keinen Baustein gemeinsam hat. Die Entscheidung der Frage, röntgenographisch versucht durch Ermittlung der Gitterkonstanten des Grundmetalls, in dem die Fremdatome gelöst sind, fällt so aus, wie sie auch WASSERMANN schon theoretisch wahrscheinlich erschien: Es liegt atomare Lösung vor, d. h. von Bereichen der Fremdverbindung, auch solchen molekularer Dimensionen, ist nicht die Rede. Die Bedeutung für die Vergütungstheorie interessiert an dieser Stelle nicht (vgl. S. 311 ff.).

Man würde aus dem allem zunächst den Schluß zu ziehen geneigt sein, daß der kristallgenetische Begriff anomaler Mischkristallbindung insoweit beim metallischen Bindungszustand seinen Sinn verliert, als es sich nicht um den klassischen Typus handelt. Und auch dieser selbst scheint primär außerordentlich selten.

Im folgenden entnehmen wir dem Schrifttum Angaben, die dennoch eine systematische Suche nach anomalen Mischkristallen, selbst bei geringer Konzentration, wo von einer eigentlichen Keimbildung einer fremden Kristallart noch keine Rede sein kann, nicht als aussichtslos erscheinen lassen.

So hat A. B. FOCKE (105) eigenartige Konzentrationen von Polonium in Wismut, gewachsen aus einer Po-Bi-Schmelze, aufgefunden und mittels Reichweitenmessungen von α -Strahlen genauer untersucht. Wenn dabei in allen Fällen gewisse „Sekundärstrukturen“ festgestellt sind, d. h. eine Einlagerung des Poloniums in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen in Schichten nach (111) und (11 $\bar{1}$) — $0,54 \pm 0,03 \mu$ für (111) und $0,90 \pm 0,10 \mu$ für (11 $\bar{1}$) — „unbeeinflußt von der W.G. der Kristalle und späterer Hitzebehandlung“, so wäre es recht interessant, durch weitere Untersuchungen klarzustellen, ob und welche strukturellen Formen, Bereiche von Po oder einer Legierung, hier vorliegen. Bemerkenswert ist noch der Einfluß von Tellur, wenn es gleichzeitig anwesend ist. Der mittlere Abstand für die Schichten nach (111) soll dann etwa verdoppelt ($1,1 \pm 0,1 \mu$), eine Schichtung nach (11 $\bar{1}$) nicht mehr anzutreffen sein. Über die Verteilung des Te selbst konnte nichts ausgesagt werden. (Röntgenographische Untersuchungen fehlen). — Auch G. TAMMANN studierte mit Mitarbeitern (374, 375) das Verhalten radioaktiver Atomarten, so die radioaktive Methodik betont auch den metallkundlichen Fragen nutzbar machend, und zwar von Po und ThB gegenüber anderen Metallen in ihrer Verteilung. In vielen wurde die Anreicherung der Hauptmenge, wie zu erwarten, an den Korngrenzen festgestellt: eine kleine Menge ging jedoch innerkristallin ein. Bei Po war dies bei den ihm im periodischen System nahestehenden Elementen (Te, Bi) wohl eine Größenordnung der Konzentration mehr, jedoch noch immer in auffallend geringer Menge. Die Form der Einlagerung wird aber offenbar auf Mischkristallbildung zurückgeführt.

Belangreicher sind für unsere Fragestellung Angaben von M. STRAUMANIS (362) über die mit geringen Prozentgehalten Cd legierten Zinkkristalle. Schien schon aus den Untersuchungen des elektrochemischen Verhaltens und der Auflösung von Zink in Säuren (363) der Schluß berechtigt, daß Verunreinigungen in Form von Einschlüssen mehr schichtig nach der Basis eingelagert sind, so wurde speziell für das Cadmium an nach dem Verfahren von BRIDGMAN aus dem Schmelzfluß gezüchteten Einkristallen (mit $0,2 - 3\%$ Cd) ermittelt, daß mindestens herunter bis $0,2\%$ Cd keine echten Mischkristalle bestehen, sondern eigentlich typische anomale. Das Cd ist nach diesen Untersuchungen nämlich in molekularen bis kolloiden „Zwischen“-schichten nach (0001), deren Dicke und Abstand im Gebiet bis 1% Gehalt abhängig schien von seiner Ausgangskonzentration, angereichert.

Z. T. scheinen die Schichten selbst noch von schriftgranitischer Verwachsungsart („eutektisch“) zu sein; erst von 3 % Cd-Gehalt ab schien völlig reines Fremdmetall schichtig vorzuliegen mit Übergangsformen der vorigen Art in das Grundmetall. Andere Verunreinigungen edlerer Metalle sollen größtenteils in diese Cd-Schichten eingehen. — Es ist wichtig zu betonen, daß von unserem Standpunkt aus die Ansicht von STRAUMANIS, daß das Material dieser Zwischenschichten eine späte eutektische Restkristallisation darstelle, überflüssig ist. Dies ist nur vorteilhaft; denn jene Ansicht wäre wohl nur mittels gekünstelter Zusatzhypothesen möglich und schwer verständlich.

Schließlich stellten E. COHEN und A. K. W. VAN LIESHOUT (71) fest, daß die Geschwindigkeit einer polymorphen Umwandlung, die des weißen in das graue Zinn, und zwar im deformierten Zustand, durch recht geringe Mengen fremder Metallatome stark beeinflusst wird. Einige Atomarten beschleunigen sie, andere verzögern sie, noch andere scheinen ohne merklichen Einfluß. Wiewohl eine Erklärung für verfrüht gehalten wird, so weisen die Genannten doch darauf hin, daß diejenigen Elemente, die beschleunigend wirken, keine Mischkristalle mit Zinn, die verzögernden im untersuchten Intervall (99,5–100 % Sn) dagegen solche bilden. Nur 4 von 14 ordnen sich dieser Erfahrungsregel nicht ein; doch sind 3 davon als von nicht merkbarem Einfluß verzeichnet, zählen demnach wohl kaum mit. Das Ergebnis scheint uns sehr beachtlich. Es läßt ebenfalls Untersuchungen in der Richtung als wertvoll und aussichtsreich erscheinen, mögliche besondere Einbauarten festzustellen und dann darin die Ursache der beobachteten Veränderungen zu erblicken!

Von ganz besonderer Bedeutung aber ist das Ergebnis neuester magnetischer Messungen von Metallen und Metallmischkristallen seitens W. GERLACH und H. AUER (9). Reines Aluminium war 99,97 %ig; es hatte unvermeidliche ferromagnetische Eisenverunreinigungen, deren Größenordnung spektralanalytisch zu 10^{-2} %, magnetisch zu nur 10^{-3} % ermittelt wurde. Gerade dieser Unterschied ist kennzeichnend. Er bestätigt, daß der wesentliche Teil des Eisengehalts nicht als freie ferromagnetische Partikel, sondern „gelöst bzw. vor allem als paramagnetische Verbindung (Al_3Fe)“ in das Grundmetall eingeht. Die Legierungsbildung zeitigt nach den magnetischen Messungen weitere interessante Erscheinungen; gewisse Analogien zu den obigen FOCKESCHEN Ergebnissen müssen auffallen. Ein Zusatz von 0,65 bzw. 1,3 % Germanium ergab spektralanalytisch einen Gehalt von $3 \cdot 10^{-3}$ % Fe, magnetisch jedoch einen freien Gehalt von nur 4,7 bzw. $1,3 \cdot 10^{-5}$ %! Zwei Deutungen bieten sich an: Entweder die Sättigungsmagnetisierung wird herabgesetzt oder, was für uns noch belangreicher wäre, die Al_3Fe -Bildung wird durch das Zusatzelement begünstigt.

Molekülgitter

Zur eigentlichen Wachstumskinetik ist hier nicht mehr viel zu sagen. Das STRANSKI-Problem gibt es hier nicht mehr. Alle Strukturebenen sind von gleichen Partikeln besetzt und sind nur durch die Gittermaschen und, bei von der Kugelform stärker abweichender Raumgestaltung der Bausteine, durch deren Konfiguration und relative Lage zur Grenzebene charakterisiert. Darstellung der Verhältnisse mittels der Δ -Schicht dürfte wieder von Vorteil sein.

Wachstum der Flächen des Wirtgitters geht hier von innen aus. Nach Abdecken der zahlenmäßig geringeren „Lockerstellen“ an Kanten und Ecken (I, Abb. 15) muß so auch der adsorptive Anbau fremder Bauteilchen konkurrierend mit dem der artgleichen von innen her erfolgen. Anreicherung an Gratbahnen dürfte nicht zu erzielen sein — von Ionen kann ja als Adsorptiv abgesehen werden (II, S. 400 oben).

Doch ist nun auch für diese Molekülgitter eine besondere Betrachtung in anderer Hinsicht anzustellen. Es ist einleuchtend, daß, sofern es sich nicht um den klassischen Typus, den eindeutig zweiphasigen, handelt, die molekulardisperse Verteilung der orientierten Gastkomponente desselben Bindungscharakters im Grunde völlig ununterscheidbar von einer Mischkristallbildung im gewöhnlichen Sinne ist. Hier scheint es sich in der Tat nur um Übergangsformen und um Definitionsfragen zu handeln. Spurenweise Einlagerung als eine nur sehr beschränkte Mischbarkeit auszudrücken, scheint dann zwar wenig Sinn zu haben. Solche Verhältnisse sollte man wahrhaft als anomale Mischkristalle bezeichnen. Aber gewiß wäre der Unterschied dann nur ein rein quantitativer, jede scharfe Trennung der beiden Typen eine durchaus willkürliche, um etwa aus Gründen der Zweckmäßigkeit eine Grenze zu haben¹⁾.

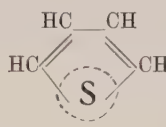
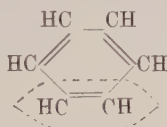
Daß es dennoch einen tiefer begründeten Sinn hat, die beiden Typen auch auf dem Gebiet dieses Bindungszustandes scharf herauszuschälen und im Sinne der schon früher gegebenen Einschränkungen Übergänge in zweifelhafteren und komplizierten Fällen hinzunehmen, soll das Folgende kurz zeigen. Klare und endgültige Formulierungen gelingen noch nicht, was mit der noch unvollkommenen Erkenntnis über die „Mischbarkeit“ dieser Verbindungen überhaupt (Teil I, S. 128) zusammenhängt. Deutlich tritt das Gegensätzliche der Typen nur heraus bei dem einfachen Bau ausgesprochen tafliger (Ring-) und kettenförmiger Moleküle.

¹⁾ Es könnte z. B. für jedes vorgegebene System festgestellt werden, ob Mischbarkeit im analytisch merkbaren Betrage vorhanden ist oder nicht. Man könnte als zweckmäßig dann so festsetzen: Wo röntgenographisch noch eine Gitterkonstantenänderung, symbat (etwa linear) mit der Konzentration des einen Partners gehend, festgestellt ist, da hat man es mit echter Mischkristallbildung zu tun. Wo dies nicht der Fall ist, da liegt eine anomale Mischung vor.

Für das Paar Benzol—Thiophen hat man auf Grund der Erfahrung einer lückenlosen Mischbarkeit immer echte Mischkristallbildung angenommen. Die Strukturdaten erweisen heute die Berechtigung dieser Annahme, wie die folgende Tabelle lehrt.

	Benzol (rhomb., pseudotetrag.)	Thiophen (tetrag.)
a_0	9,76 Å	7,22 Å
b_0	7,39 "	7,22 "
c_0	6,85 "	9,53 "

In den beiden Molekülen stellen —S— und —CH=CH— diadoche Gruppen vor:



(A. NEUHAUS (I, 71))

Auf die Ähnlichkeit der gitterbildenden Kräfte, wie sie aus den Siedepunkten (80° bzw. 84° C) hervorgeht, weist NEUHAUS hin.

Demgegenüber sind Naphtalin und Anthracen keine isomorphen Kristallarten:



a_0	8,34 Å
b_0	6,05 "
c_0	8,69 "
β	123°



a_0	8,58 Å
b_0	6,02 "
c_0	11,18 "
β	125°

Der schon von P. GROTH untersuchte Morphotropieeffekt vernichtet die dreidimensionale Strukturanalogie; doch wirkt er sich erklärlicherweise nur in einer Kristallrichtung wesentlich aus. Anomale Mischkristallbildung ist jedoch dadurch möglich. A. NEUHAUS schlug vor, diese Erscheinungen als „partielle Morphotropie“ zu bezeichnen: dies hätte den Vorteil, Anschluß an die konsequentere Morphotropiedefinition V. M. GOLDSCHMIDTS zu gewinnen.

Die gleichen Verhältnisse dürften nach A. NEUHAUS (a. a. O.) wohl auch für das Paar Benzol-Phenol vorliegen. Wirkt sich die morphotropische Wirkung von (OH) nach GROTHS Untersuchungen wesentlich auch in nur einer Kristallrichtung aus, so ist durchaus daran zu denken, daß die Ringeбенensysteme genügend konstant bleiben, um in unserem Sinne, in gemeinsamer Schmelze etwa, aufeinander keiminduzierend wirken zu können. Gleiches wäre bei Naphtalin-Naphtol der Fall; für solche größeren Kerne ist dann immer die morphotropische Wirkung noch geringer als für kleinere.

Eine solche Auffassung ist grundsätzlich makrokristallographisch, vielleicht nicht gerade hier, doch mit einer färbenden

Komponente, prüfbar. Es sollte in solchen Fällen auch eine Selektivität der wachsenden Kristallflächen für die Aufnahme der anderen Komponente bemerkbar sein. Mancherlei später genannte Beispiele (rein qualitativ) sprechen schon heute dafür. Doch werden wir im nächsten Kapitel auch gewisse Schwierigkeiten und experimentelle, aber wohl nur scheinbar dagegen sprechende Befunde kennenlernen. Natürlich deuten sich hier Übergangserscheinungen an. Vgl. auch die wachstumskinetische Bemerkung zur homogenen Durchfärbung S. 248.

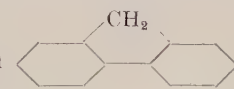

Dankbares Material für Untersuchungen in dieser Richtung geben die Hunderte von Beispielen ab, die O. LEHMANN (235), daneben auch J. W. RETGERS rein qualitativ gesammelt haben.

Im letzten Beispiel war die Ursache für die Erniedrigung des Verwandtschaftsgrades der Strukturen aber eine wesentlich andere als anfangs. Hier war es die Wirkung der neu eingeführten, sehr aktiven Gruppe (OH). Im Sinne von Raumerfüllungsüberlegungen bedeutet dies die Anhängung einer verhältnismäßig großräumigen Elektronenkugel, die die Struktur erheblich beeinflussen muß. Die Bedeutung derartiger Gruppen (Typ der „Atomgruppenionen“ (NEUHAUS), charakteristischer Typus etwa die Gruppe (COOH), von mehr oder weniger kräftiger Dipolwirkung) gegenüber den nur mehr raumfüllenden, energetisch ziemlich gleichgültigen, nur geringe Kraftwirkungen ausstrahlenden, höchstens sterisch hindernden Molekülresten schälte NEUHAUS bei seinem Versuch einer systematischen Ordnung insbesondere heraus.

So wie „isostere“ Atomgruppen wie z. B. $\text{CH}-\text{CH}$ und $\text{CH}=\text{CH}$ in dem Paar Dibenzyl-Stilben ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) vertretbar sind und somit isomorphe Kristallarten ergeben, so ist das für solche „aktiven“ Gruppen noch der Fall, wenn bei genügender Gleichheit der sterischen Faktoren (Größe, Gestalt!) gleiches energetisches Verhalten, ausgewiesen in Ladungsstärke und auch Ladungssinn, vorhanden ist. In diesem Sinne verhalten sich die Gruppen (OH) und NH_2 , entgegen älterer Erwartung (I, 35), verschieden, obwohl sie auch von sehr ähnlichem Raumbedarf (Refraktionsdaten!) zu sein scheinen. — Daß Natur und gegenseitige Stellung mehrerer vorhandener solcher Gruppen von großem Einfluß sind, ist danach nicht verwunderlich; wir lernten schon vorher einige Beispiele, wie sich dies dann für Verwachsungen auswirkt, kennen. Nicht unwichtig hierfür ist auch die weitere Erkenntnis, daß mit steigender Zahl der aktiven Gruppen die zwischenmolekularen Kräfte ansteigen.

Wenn höhere Fettsäuren „Mischungen“ herstellen lassen, in denen die Einzelmolekülketten einander parallel gelagert sind in statistischer Verteilung derart, daß Zwischenwerte der Gitterkonstanten entstehen und diese genau so nach der VEGARDSchen Additivitätsregel linear mit der Konzentration gehen wie bei Ionenkristallen

(vgl. z. B. E. OTT und F. B. SLAGLE (284)), so sind das „Mischkristalle“ (vgl. I, S. 129). Auch bei Hochpolymeren wie den hochmolekularen Polyoxymethylenen, bei denen sich bei höherem Polymerisationsgrad Fraktionen einheitlichen Grades nicht mehr rein gewinnen lassen, da die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zu gering sind, scheint es ebenso zu sein. Lange Ketten ungleicher Länge sind einander parallel gelagert; doch treten die chemisch bedeutsamen Endgruppen der langen Moleküle röntgenographisch nicht heraus, nur die kurze Periode in der Kettenrichtung kann ermessens, die Molekülgröße nicht bestimmt werden („Makromolekülgitter“; H. STAUDINGER und R. SIGNER (357). — Vgl. auch E. OTT (283), E. SAUTER (322)). Es sei auch an die Abb. 6 in Teil I erinnert.

Wenn aber Fluoren  eine häufige Verunreinigung im Diphenyl  darstellt, so kann man „anomale Mischkristallbildung“ annehmen. Die Diphenylmoleküle der Grenzflächen „induzieren“ das Fluoren, dessen Moleküle zu einem geringen Anteil in das Gitter eintreten, indem sie den Molekülen desselben parallel gelagert werden.

7. Kristalltrachtproblem

Die interessanteste und theoretisch schwierigste morphologische Folgeerscheinung des Einbaus einer Gastkomponente in ein Gitter ist die Tracht- und Habitusänderung. Die innige Verknüpfung mit dem Problem der Kristalltracht schlechthin zwingt hier zu einer kurzen Gesamtbehandlung dieser Fragen. Der bisherige Überblick der Beziehungen der aktiven Grenzflächen des Wirtkristalls zum Bildungsmedium, das die mögliche Gastkomponente enthält, unterdrückte diesen Punkt ganz. Oder, anders, es wurde alles so behandelt, als ob die jeweils vorhandene Grenzfläche auch die allein induktionsfähige sei.

Einige Vorbemerkungen scheinen zweckmäßig.

Die äußeren Parameter p , T gelten als konstant; nur der Charakter des Bildungsmediums kommt für eine vergleichende Betrachtung in Frage. Wachstumskinetische Überlegungen stehen im Sinne des Ganzen im Vordergrund.

Bei der Auswertung von Trachtmessungsergebnissen ist auf Vergleichbarkeit der Kristallisationsbedingungen besonderer Wert zu legen, da sonst leicht falsche Schlußfolgerungen gezogen werden. Daß schon in reiner Lösung Unterschiede in der Übersättigung solche des Habitus, u. U. auch der Tracht hervorrufen, dürfte heute kaum bestritten werden. Insbesondere bei niedriger Symmetrie der Kristalle tritt das oft besonders betont heraus. So läßt z. B. schon

K_2SO_4 nach den Untersuchungen von H. BEHMENBURG (16) erkennen, wie der Habitus der Kristalle sich mit zunehmender Verdunstungsgeschwindigkeit in dem Sinne verändert, daß das Wachstum in Richtung der a-Achse zu-, nach c und b abnimmt, d. h. daß sie immer ausgeprägter stenglig nach der a-Achse werden, eine Wirkung, die gleicherweise nun auch von einigen anorganischen Lösungsgenossen erzielt werden kann. Das gleiche beobachtete an K_2SO_4 H. E. BUCKLEY (51). Dieser betonte, daß ganz allgemein Schnelligkeit des Wachstums auf formenärmere Tracht und einfachen Habitus hinziele. Es ist dasselbe Ergebnis, das lange vorher G. TAMMANN für die Kristallisation aus Schmelzfluß ausgesprochen hatte. Über Beobachtungen der Abhängigkeit des Habitus und kleinerer Trachtunterschiede vom Wachstumsort im Kristallisationsraum an $KClO_3$, was offensichtlich nur auf konstante lokale Übersättigungsunterschiede, „Konzentrationsströmungen“ u. dgl. zurückgeht, berichtete neuerdings H. BUCKLEY (52). Derartiges kann jeder Kristallzüchter von Wachstumsversuchen bei den wenig idealen, inkonstanten Bedingungen in ruhigen Lösungen berichten.

Schließlich ist zu bedenken, daß fortdauerndes Wachstum in einem abgegrenzten Volumen Nährlösung eine kontinuierliche Änderung der Konzentration des Lösungsgenossen hervorruft. Im allgemeinen wird wohl eine Steigerung zu verzeichnen sein. Dies ist von Wichtigkeit für Art des Einbaus einer Gastkomponente und die daraus folgenden Eigenschaften. Es scheint das bisher nicht immer beachtet.

Leider entstammen insgesamt viele qualitative Ergebnisse, die wir hier zu berücksichtigen haben, Versuchen mit keineswegs idealen, konstanten Bedingungen im Außenraum, so daß alle derartige Einflüsse zu berücksichtigen sind und Vorsicht bei der kritischen Bewertung der nur zu gern verallgemeinernden Schlüsse, wie sie im Schrifttum gezogen wurden, geboten ist¹⁾.

A. Wir stellen an den Anfang die wichtige Frage: Was geschieht, wenn zwar beim Wirtkristall die Flächen des Endkörpers des Wachstums in reiner Lösung keine strukturellen Beziehungen zu der möglichen Gastkomponente aufweisen, in der Struktur jedoch andere strukturwichtige vorhanden sind, bei denen dies der Fall ist? Bildet sich dann ein anomaler Mischkristall oder nicht?

Die Erfahrung bejaht diese Frage und lehrt zugleich, daß dann jene Strukturflächen als Wachstumsflächen auftreten können, mithin Habitus- und Trachtänderungen gegenüber den reinen Wirtkristallen zu beobachten sind. Dabei soll hier nach dem nunmehr wohl übereinstimmend gewonnenen Sprachgebrauch unter der „Tracht“ die vorliegende Kombination auftretender Flächenarten,

¹⁾ Zu allen diesen mehr nebensächlichen Einflüssen vgl. auch H. TERTSCH (I, 114).

unter „Habitus“ deren jeweiliges Erscheinungsbild, gegeben durch die relative Größe der einzelnen Formen, verstanden werden.

Ohne im einzelnen bereits die Abhängigkeit der Erscheinung von einigen Faktoren durchzusprechen, seien zunächst hier nur einige besonders klare Beispiele rein qualitativ vorgeführt. Dabei sei der Kristallisationsvorgang in diesen Beispielen absichtlich etwas verschieden geleitet.

1. Kleine oktaedrische Kristalle von Blei- oder auch Bariumnitrat, in methylenblauhaltige Lösung gebracht, wandeln sich bei weiterem Wachstum bald in Würfel um; die Anwachsopyramiden der neu entstehenden Flächen sind blau gefärbt und beengen mehr und mehr die farblos bleibenden Sektoren der $\{111\}$ -Flächen (Abb. 3a).

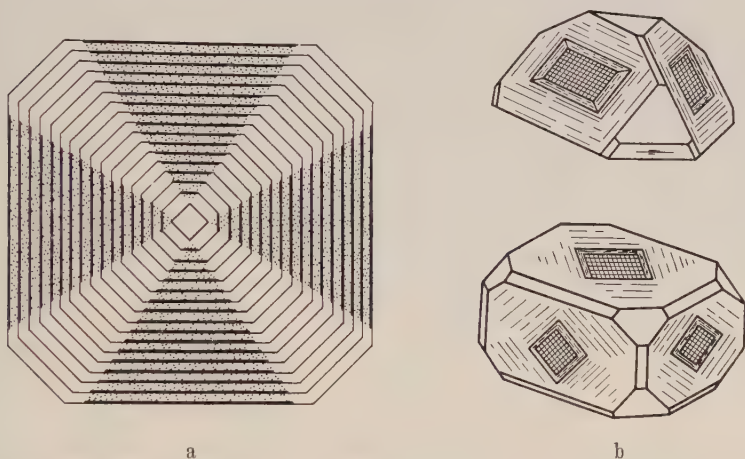


Abb. 3. a) Selektive Anfärbung von $\{100\}$ von Bariumnitrat mit Methylenblau; langsames Wachstum (nach BUCKLEY). b) Trachtbeeinflussung von Alaun durch Farbstoffe mit selektiver Anfärbung und Wachstumsstillstand (nach MILLIGAN).

2. Kristalle von K—Al-Alaun oktaedrischer Tracht mit (ohne) $\{100\}$, vielleicht auch $\{110\}$ erhalten in mit Chicagoblau 6 B versetzten Mutterlaugen unter Anfärbung der entsprechenden Sektoren mehr und mehr sich vergrößernde Würfelflächen. Neue darin erst entstehende Keime haben alsbald würflige Tracht und sind blau gefärbt; besitzen sie noch $\{111\}$ -Flächen, so sind deren Sektoren farblos.

Genau die gleiche Erfahrung machte A. G. MILLIGAN (259) bei Alaun mit Chlorazol Himmelblau FF. Es sei hinzugefügt, daß bei höheren Farbstoffkonzentrationen nur noch zentrale Kegel in den Bereichen $\{100\}$ gefärbt waren; zugleich zeigten die Kristalle oberflächlich starke Wachstumsstörungen, subparallelen Bau, trichterförmig eingesenkte Flächen, an denen $\{111\}$ -Oberflächen klein entwickelt waren (Abb. 3b).

Solche Beispiele mit färbenden organischen Stoffen wurden bei Versuchen stets gern gewählt wegen der leichten und sicheren Beobachtbarkeit, wo die Gastkomponente im Wirt verbleibt.

3. Aus stärker PbCl_2 -haltigen wässrigen Lösungen kristallisiert KCl statt in Würfeln bekanntlich in Oktaedern aus. Andererseits ist nachgewiesen, daß einige Alkalihalogenide, darunter auch KCl , Blei aus solchen Lösungen auch unter Anreicherung aufnehmen. Daß das Schwermetall in KCl in Form eines hydratischen Doppelchlorids enthalten ist, ist weiter durch verschiedene Tatsachen (vgl. S. 283, 371 ff.) so gut wie sichergestellt.

4. In heiß gesättigter NaNO_3 -Lösung aufgelöstes KJ scheidet sich nach K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) bei Abkühlung in Oktaedern bzw. in Kombinationen von Oktaeder und Würfel ab. Die Kristalle zeigen Sektorenteilung und anomale Doppelbrechung, nach dem Ergebnis von Brechungsindizesmessungen enthalten sie viel NaNO_3 .

5. Komplizierter sind die Kristallisationsergebnisse bei den mit Schwermetallhalogeniden versetzten Mutterlaugen des Salmiaks (insbesondere A. NEUHAUS (268)). Beim Eisen ergeben sich durch verrundete vizinale Ikositetraeder ersetzte würflige Kristalle, meist die bekannten „eingeschnürten“ (?) Zwillinge, beim Nickel entsprechende Gebilde, jedoch mit vizinalen $\{hkl\}$, beim Kobalt 1- und r-Gyroeder. Ikositetraeder und Übergänge, dabei mit starken Verzerrungen (nach einer A_4 oder einer A_3). — Aber die Sektorenteilung war hier nach den Beobachtungen von A. NEUHAUS (a. a. O.) nicht an die äußere Wachstums- tracht gebunden. Beim Co-Körper war ausweislich einiger Schliff- untersuchungen immer nur eine kleinere Zahl von Sektoren als Begrenzungselemente wirklich vorhanden, wie es schon A. JOHNSEN am Fe-Salz aufgefallen war. Beim Ni-Salz ließ eine allerdings selten entdeckte Wachstumsstreifung wieder auf eine Einlagerung der Gastkomponente nicht nach allen W-Flächen schließen, doch waren es aber anscheinend alle zu einer hemiedrischen Form gehörigen!

Oft geht die Fortwachsung von Kristallen aus reiner Lösung in mit einem Lösungsgenossen versetzter Mutterlauge nicht nach den Erwartungen kinematischer Überlegungen vor sich, was erklärlicherweise zusammenhängt mit dem Verlust der Keimfähigkeit eines Teils der Oberfläche und den nachfolgenden Kristallisationsbedingungen, die es verhindern, daß ein ruhiges Überwachsen der sterilen Bezirke von der Seite stattfindet, wie es schließlich im einfachsten Falle bei einem Kappenquarz zu sehen ist. P. GAUBERT (127) beschrieb z. B. vor langem, wie basistaflige Kriställchen von KClO_3 in farbstoffhaltigen Lösungen (Chinolingelb, Ponceaurot, Biebrichscharlach) mit zahlreichen kleinen, a gestreckten prismatischen und zum Hauptkristall parallel orientierten Nadelchen bewachsen werden. Das Bild ist kein anderes wie das einer regelmäßigen Aufwachsung einer Kristallart aus stark

übersättigter Lösung, wie man es beispielsweise besonders schön mit NH_4ClO_4 oder noch besser mit $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ auf BaSO_4 beobachten kann. H. E. BUCKLEY (56) führte dies wieder aus mit K_2SO_4 in farbstoffhaltigen Lösungen. Immer ist die Tracht natürlich die den veränderten Bedingungen angepaßte, d. h. die vom Farbstoff induzierte. BUCKLEY legte Wert auf die Feststellung, daß zwischen diesen Fortwachsungen Farbstoff orientiert angelagert werde. Leider wurde dieser Zusammenhang in den Einzelheiten nicht weiter verfolgt. Eine besondere „Art“ orientierter Ablagerung des Fremdstoffs können wir darin jedoch nicht erblicken. Durch Auswachsen erhält man eine gefärbte, gestreifte Zone um den farblosen, alten Kern.

Die gekennzeichnete Trachtänderung unter gleichzeitigem Einbau des Fremdstoffs ist in den vorigen Beispielen an der Färbung zu sehen, außer bei Nr. 4, wo dieser Einbau optisch wahrscheinlich gemacht ist, und Nr. 3, wo er durch chemischanalytischen oder radiochemischen Nachweis bezeugt ist. P. GAUBERT (131) beschrieb sie mehr makrokristallographisch an seinem klassischen Paar Bleinitrat-Methylenblau unter der Annahme, daß die Mutterlauge an beiden Substanzen gesättigt ist, wie folgt: An den vierzähligen Ecken des Oktaeders habe man sich submikroskopisch kleine Würfflächen zu denken, an denen eine orientierte Anlagerung von Methylenblau erfolgt. Diese Schicht wirke ihrerseits induzierend auf Bleinitrat der Lösung; so gehe das rhythmisch weiter. Natürlich sei die gegenseitige Anziehung beider Stoffe geringer als die Wirkung artgleicher Gitterbausteine aufeinander, wie sie auf dem Oktaeder erfolgt. Insgesamt werden daher dessen Flächen wegen relativ zu großer W.G. mehr und mehr verschwinden gegenüber denen des Würfels.

Demgegenüber beeinflussen isomorphe Kristallarten in der Regel die Kristalltracht nicht, da sie unter gleichen Bedingungen auf sämtlichen Wachstumsflächen anzuwachsen vermögen. Allerdings vermögen sie noch merklich den Habitus zu verändern. Mischbarkeitsgrenzen (Überschreitung der Toleranz) können allerdings in Richtung auf Trachtänderungen wirken (vgl. I, S. 135 und das Problem des Sanduhrbaus).

Im Kern trifft obige Anschauung das Richtige. Heute suchen wir eine etwas tiefer gehende dynamische Begründung in Anlehnung an die moderne molekulartheoretische Wachstumstheorie und müssen auch noch Rücksicht nehmen auf den Bindungszustand der Partikel.

Bleinitrat ist ein Ionengitter. Den Lösungsgeossen dürfen wir vielleicht als schwach ionistisch ansehen (A. NEUHAUS (267)). Am Wirtskristall sind Kanten und Ecken „scharf“, d. h. im Mittel eher besetzt als unbesetzt. Anlagerung erfolgt statistisch bevorzugt an den Ecken

vor Kanten usw. Mit zunehmender Konzentration des Lösungsgenossen von passenden Raumverhältnissen wird mit zunehmender Wahrscheinlichkeit öfters eine solche Randstelle daher auch von einer seiner Partikeln besetzt und somit „blockiert“ sein. Machen wir uns das für den Idealfall der Theorie an dem vertrauteren, einfachen Modell der Steinsalzstruktur klar, an der eine einionige (111)-Fläche induziert werden möge. Soll die obere Würbelfläche wachsen (Abb. 4), so legt sich danach randlich eine erste Kette an; das erste Ion dieser Kette sei das negativ geladene Ion Nr. 1. Gleich wahrscheinlich ist aber die Anlagerung der Ionen 2 und 3 je für den Beginn des Wachsens der seitlichen Würbelflächen. Ist nun der Lösungsgenosse vorhanden, so kann wegen der vorausgesetzten strukturellen Vorbedingungen mit

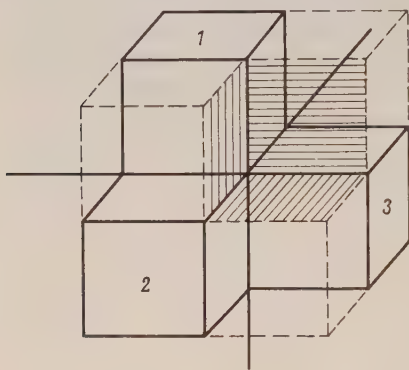


Abb. 4. Eine im Wachstum begriffene Würbelfläche eines heteropolaren Kristalls (Bautypus AB) ermöglicht die Adsorption eines großen Fremdions: Anlage einer (111)-Fläche durch „Blockierung“ der Ecke.

dem „normalen“ Vorgang in reiner Lösung, der Anlagerung des entgegengesetzt geladenen Ions Nr. 4 an der neuen, konkaven Ecke, der Vorgang der adsorptiven Auflagerung eines Bauteilchens des Lösungsgenossen, des positiv geladenen Radikations, auf die Mikrofläche (111) der drei gleichgeladenen Ionen Nr. 1, 2, 3 konkurrieren und auf Grund lokaler Schwankungserrscheinungen der Energie wohl erfolgreich werden, d. h. gittermäßige Haftung eintreten. Damit ist der Anfang einer entsprechenden „Blockierung“, der Ausbildung einer relativ langsam im

Wachstum fortschreitenden (111)-Fläche gemacht, die man sich, je nach der Einstellung zur Theorie, etwas verschieden vorstellen mag, einerlei, ob es zur Ausbildung wirklicher „Keime“ der Gastkomponente kommt oder nicht ¹⁾. Die Anlage der Ketten [100] auf den drei Würbelflächen scheint nicht weiter gehemmt als dadurch, daß durch die Anwesenheit der Fremdstoffteilchen die Wahrscheinlichkeit des Auftreffens eines Gitterions aus der Lösung überhaupt etwas erniedrigt

¹⁾ Zusatz während der Korrektur. Herrn Prof. STRANSKI verdanke ich eine kritische Bemerkung. Die Anlagerung des Fremdions an der Ecke kann anders noch einfacher hergeleitet werden. Dieses Ereignis ist gleich wahrscheinlich. Man braucht sich nur vorzustellen, daß derartige Randketten der drei wachsenden Würbelflächen, von anderen Ecken her begonnen, an der betrachteten zusammenstoßen. Die erforderliche konkave Ecke bzw. geeignete „Mikrofläche“ (111) ergeben sie so ohne weiteres.

wird. Eine gewisse Verringerung der absoluten W.G. dieser Flächen scheint also möglich; sie ist in einem typischen Beispiel nie quantitativ ermittelt, wahrscheinlich praktisch gering.

Hier, an den in ihrer Abhängigkeit qualitativ kurz gekennzeichneten Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Teilvorgänge, enthält sich ohne weiteres die molekulartheoretische Bedeutung des „Schwellenwertes“ der Beeinflussung durch den Lösungsgenossen = Gastkomponente des Systems. GAUBERT ist darauf nicht eingegangen, zumal er ja bei diesen organischen komplizierten Stoffen erfahrungsgemäß außerordentlich niedrig gelegen ist. Sei erwähnt, daß er qualitativ im System Pb^{II}/KCl leicht ersehen werden kann: Der bekannten Trachtbeeinflussung des Sylvins (oben Nr. 3) steht die radiochemische Induzierung der unveränderten Würfel gegenüber, wie sie O. HAHN (I, 42) in den Radiogrammen abbildete.

Der wichtige Gedanke, der auch später bei ROYER (vgl. unten) wiederkehrte, ist die Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit der beherbergenden Flächen auf Grund der Anlagerung. Sie wird, wiewohl stets nur relativ ermessen, wohl absolut sein, verglichen mit den in reiner Lösung experimentell für solche Flächen im allgemeinen ja schwer zugänglichen Verhältnissen. A. NEUHAUS drückte dies einmal auch so aus, daß der Energiegewinn beim Anbau artgleicher Gitterteilchen wohl immer größer sei. Dies stimmt zwar wie wir früher lernten, nicht immer für das Einzelereignis, dennoch für die Summierung aller in der zeitlichen Folge (Überwachungsproblem). Ein häufig beobachteter Wachstumsstillstand, sonderlich bei der Anwendung färbender Molekülgitter, ist schließlich auch im Zusammenhang hiermit (vgl. S. 224, aber auch S. 227) gut zu verstehen. Doch verknüpft sich nun damit zugleich die Nebenwirkung der Gitterverlegung und der Störungen in Zusammenhang mit dem mehr oder weniger schlechten „Passen“ der analogen Strukturnetze und dadurch bedingtem subparallelen Fehlerbau (s. Abb. 3). Es ist ferner aber ein später zitierter Satz von ROYER falsch, daß die W.G.-Verringerung wahrscheinlich um so größer sei, je größer die strukturelle Analogie. Er ist einmal an sich falsch, wenn dieser Faktor allein berücksichtigt wird; zum anderen aber deswegen, weil es hauptsächlich noch auf anderes ankommt, die Bindungszustände beider Teilhaber und ihre Beziehungen, worüber die energetische Wachstumstheorie einiges mehr aussagte (Teil I und hier, Abschnitt A 6)¹⁾.

¹⁾ I. N. STRANSKI (I, 96) äußerte einmal die Ansicht, daß derartige Flächen mit so zahlreichen Orten starker Anlagerungsenergien im Lichte seiner Darstellung „erst beim Wachstum unter Einwirkung von passend gebauten fremden Molekeln, die sich an dem Wachstumsprozeß gewissermaßen aktiv beteiligen“, entstehen, „indem sie stark an diesen Flächen adsorbiert werden“. Immer aber seien sie dabei „unvollständige“ Flächen ihrer oberflächlichen Struktur nach! Als Beispiel führt er $NaCl$ -

Für Kristalle mit homöopolarer Bindung scheint das Verständnis einer Trachtbeeinflussung schwieriger, soll doch bei ihnen das Wachstum auf Grund der relativen Anlagerungsenergien von den Flächenmitten ausgehen. Entsprechendes sollte daher gelten für die adsorptive Fremdstoffanlagerung als Ausgangspunkt für eine Einwachung. Doch muß man sich auch hier der Schlußfolgerungen STRANSKIS über die Gleichgewichtsform solcher Kristalle (Teil I, Abb. 15) erinnern. An den überall vorhandenen Mikroflächen der Kanten und Ecken beginnt eine erste Anlagerung als „Ausheilung“, ehe jene theoretischen Schritte in der Folge sich anschließen. Konkurrierende Adsorption fremder Bausteine hat also genau so hier ihren Platz (vgl. schon STRANSKIS Passivierung von Metallen, Teil II, S. 393). Ionen und Dipolmoleküle würden ohnedies an den Rändern wegen der Überlagerung von Kräften elektrostatischer Natur zur Adsorption gelangen, wie dies z. B. STRANSKI für das Wachsen von Metallen aus Salzlösungen annahm und damit eine zu dem bekannten Skelettwachstum führende Änderung in der Reihenfolge der Anlagerungsenergien bei den sonst homöopolar zu behandelnden Metallkristallen versuchte. Desgleichen kann ja durch geeignete Fremdstoffe derartiges elektrolytisches Wachstum stark gehemmt werden. Auf jeden Fall ist also auch hier den Belangen einer grob kinematischen Wachstumstheorie durch die in den Fremdbausteinen gegebene Anlage neuer kanten- und eckenabstumpfender Oberflächenelemente bzw. ihre „Stabilisierung“ durch solche Genüge geleistet.

Man hat sich wohl das Verstehen einer Trachtänderung schwer gemacht, indem man von einem fertigen Wachstumspolyeder der reinen Lösung ausging.

Insgesamt einfacher zu überblicken ist das trachtbeeinflusste Wachstum von Kristallen unter Einlagerung fremder Bauteilchen, wenn man von der Keimentstehung in der gemischten Lösung ausgeht. Da auch der kleinste beobachtbare Keim schon völlig die geänderte Tracht aufweist, muß die Anlage in molekulare Dimensionen verlegt werden. Bei vorhandener zweidimensionaler Strukturanalogie von Wirt und Gastkomponente ist die Entstehung wachstumsfähiger Doppelkeime anzunehmen. Erinnert sei an die im ersten Abschnitt erwähnten neueren Ansichten über Fremdteilchen als „Kristallisationszentren“; so sind es hier die strukturell vorgezeichneten,

Harnstoff an, das wir aber erst später behandeln können. Diese Formulierung erscheint insofern nicht ganz glücklich, als gerade erst erklärt werden soll, warum unter dem Einfluß des Lösungsgenossen diese Flächen neu entstehen. Sie sind ja noch nicht da; also kann an ihnen doch nichts adsorbiert werden. Obige Zwischenbetrachtung ist daher unbedingt notwendig. Im weiteren deckt sich die Auffassung dann ersichtlich mit der vieler Bearbeiter.

ihre Keimwirkungskatalyse begünstigt eine derartige Anlage. Man hat sich ein mehr oder weniger tafliges Gebilde vorzustellen, in dem längs der strukturanalogen Netzebenen, mit ausgeglichenen Gitterdimensionen (vgl. Teil II, D4), eine erste Schicht beider Bestandteile aneinandergekettet ist. Bei höherer Symmetrie des Wirts ist eine entsprechend kompliziertere Verknüpfung in den nächsten Wachstumschritten unschwer vorstellbar.

B. Die starke Abhängigkeit der Mischkristallisationen gerade dieser Art von den Kristallisationsbedingungen ist seit den ersten Experimenten von O. LEHMANN und RETGERS, später von P. GAUBERT klar erkannt und hervorgehoben. Vor allem ist es da der Übersättigungszustand der Mutterlauge in bezug auf den Wirtkristall, der den Charakter der entstandenen Kristalle nach ihren rein äußerlichen Merkmalen (Habitus, Tracht, Menge und Verteilungsart der eingebauten Fremdstoffmenge, maximale Größe der Individuen) über die von ihm abhängige Kristallisationsgeschwindigkeit entscheidend beeinflusst. Die Berücksichtigung dieses Faktors ist daher in jedem Einzelfall ganz besonders bedeutungsvoll für die Aufklärung der Tatbestände und die kausalen Zusammenhänge. Manche widerspruchsvollen Angaben, unberechtigte Verallgemeinerungen im Schrifttum, entstanden durch seine Vernachlässigung.

Eine erste und grundlegende Beobachtung in vielen Fällen, sofern überhaupt Beziehungen von Wirt und Lösungsgenossen im Sinne des Prinzips bestehen, sei sogleich an einem Beispiel erläutert. Im System Kalium-Aluminium-Alaun = Chicagoblau 6B fallen (nach unveröff. Beobachtungen) aus einer warmen, übersättigten Lösung von mittlerem Farbstoffgehalt beim Abkühlen schnell farblose Oktaeder aus; in geringer Zahl zeigen diese auch (100)-Flächen, deren Sektoren teilweise angebläut sind. Kristallisiert eine Lösung gleicher Farbstoffkonzentration kalt gesättigt¹⁾ bei Zimmertemperatur langsam aus, so bilden sich neben ungefärbten Oktaedern und solchen mit messerscharf ausgebildeten blauen Sektoren von (100) auch blaue Würfel mit nur kleinen (111)-Flächen, deren „diagonale“ Sektorbereiche ungefärbt sind. — Entsprechende Beobachtungen sind an Kaliumsulfat mit Bismarckbraun oder Kristallponceau zu machen (vgl. aber unten).

Man wird aus diesen Beobachtungen schließen, daß infolge größerer Übersättigung schneller erfolgende Anlage einer Fremdstoffaufnahme leichter unterbindet, d. h. leichter eine Verdrängung adsorbierter fremder Teilchen durch die Gitterbausteine stattfinden kann, und daß auch die trachtbeein-

¹⁾ Genau: ursprünglich gleich; jene heiße Lösung war durch Einengen dieser entstanden, hatte also sogar noch etwas höhere Konzentration an Farbstoff.

flußten Flächen in Zusammenhang damit schwerer entstehen. GAUBERT drückte das früher einmal so aus, daß er etwa sagte, die Farbstoffe wirkten erst bei langsamerer Kristallisation genügend energisch.

Auch H. VATER (399) hat am Beispiel der Beeinflussung der Kristallisation des Calciumcarbonats durch Sulfationen festgestellt, daß deren Einfluß um so größer ist, je langsamer die Kristalle wachsen (Versuch durch Kristallisation in Tropfen auf dem Objektträger verglichen mit solchen in Kristallisierschalen)¹⁾.

Schließlich kann in diesem Zusammenhang als Analogie bereits die Beeinflussung der Kristallisation von Salmiak durch Harnstoff genannt werden, die darin besteht, statt der bekannten Skelette Vollkristalle {100} auszubilden. C. W. BUNN (a. a. O.) berichtete, daß bei schnellem Wachstum zur Erzielung der Wirkung ein Konzentrationsverhältnis von 1:6, bei langsamem jedoch schon von 1:12 ausreiche. H. E. BUCKLEY machte auch gleiche Erfahrungen.

Versuchsergebnisse von PH. A. PAINE und W. G. FRANCE (285) belegen diese Wirkung auch zahlenmäßig. Die kolorimetrisch bestimmte Anfärbung von Ammonium-Aluminium-Alaun durch Methylviolett wurde verglichen für aus übersättigter, warmer Lösung schnell gebildete Kristalle ($t = 30^{\circ}\text{C}$) und für aus derselben Lösung nach Filtrieren bei ruhigem Stehen bei Zimmertemperatur („kalt“, $t = 23^{\circ}\text{C}$) gewachsene einer zweiten Generation. Man erhielt folgende Zahlen:

g Farbst./100 ccm Lösung	% adsorbiert	
bei 23°C	„heiß“ (30°C)	„kalt“ (23°C)
0,03	0,0035	0,025
0,03	0,0028	0,023
0,04	0,0540	0,076
0,04	0,0550	0,084

Es zeigt sich demnach überdies auch ein deutlicher Anstieg der Menge des Eingebauten mit der Ausgangskonzentration des Fremdstoffs unter sonst gleichen Bedingungen. Dies ist eine nicht unbestrittene Behauptung (vgl. S. 252). In gleicher Richtung liegt jedoch auch die durch die nachfolgenden Zahlen ausgedrückte Wirkung, indem außerdem die Verhältnisse in bewegter und in ruhiger Lösung verglichen werden, diesmal für die Aufnahme von Diamin-Himmelblau durch K—Al-Alaun:

g Farbst./100 ccm Lösung	% adsorbiert	
	gerührt	ungerührt
0,002	0,008	0,01
0,004	0,017	0,04
0,006	0,055	0,09
0,008	0,080	0,13

Schließlich ist es lehrreich, derselben Arbeit Zahlen darüber zu entnehmen, wie dieses sich in der Kristalltracht zahlenmäßig aus-

¹⁾ Über Versuche, $(\text{SO}_4)_4^{2-}$ in den Kristallen nachzuweisen, vgl. in Abschnitt D 3

drückt. Man erkennt, daß hier mit steigender Farbstoffmenge die Tracht sich symbat ändert. Ferner zeigt sich, daß das Verhältnis der W.G. in ruhiger Lösung entsprechend stärker verändert wird — auf (100) tritt hier praktisch schließlich Wachstumsstillstand ein. (Den Schlußfolgerungen der Verff. über die Anwendbarkeit der Theorie von VALETON braucht man sich dabei nicht anzuschließen!)

K—Al-Alaun		
+ Diamin Himmelblau		
t = 30° C		
g Farbst./100 ccm Lösung	$\frac{V_{100}}{V_{111}}$	
	gerührt	ungerührt
0	1,75	1,61
0,002	1,66	
0,004	0,75	0,38
0,006	0,79	0,29
0,008	0,45	0,00

(Feuchtigkeit konstant gehalten, kontrolliert durch mildes Trocknenmittel: erfahrungsgemäß findet so noch ein geringfügiges Schwanken der Übersättigung statt!)

Eine andere Gruppe von Beobachtungen ist gegenteiliger Art. Gegenüber Bleinitrat verhält sich z. B. Methylenblau nicht, wie eben beschrieben. Zunächst stellt man tatsächlich fest, wie es P. GAUBERT angab, daß der Farbstoff offenbar eine sehr hohe Übersättigung der Mutterlauge zu erzielen befähigt ist. Aber bei rascher Kristallisation stark übersättigter warmer Lösungen fallen durchaus gleichmäßig durchgefärbte Oktaeder aus. Und mit abnehmender Temperatur, aber wohl wenig nachlassender Übersättigung machen sie durchaus nicht nur würflichen Formen Platz. Soweit solche sich ausbilden, sind sie oft weniger sauber sektorenhaft angefärbt, vielmehr zeigen sie dann nur einen mehr oder weniger unregelmäßig gefärbten zentralen Fächer. Daneben sieht man gewiß Oktaeder mit Würfelflächen, die den sauber abgegrenzten Bau farbiger und farbloser Sektorbereiche besitzen. Im ganzen entspricht das den schon von A. NEUHAUS gegen GAUBERTS Angaben geltend gemachten Einwänden. Doch finden sich auch in den Arbeiten des Zweiten zu diesem System Angaben über teilweise gefärbte Anwachsipyramiden von {111}. Bemerkenswert ist die Wirkung eines Alkoholzusatzes: {111} soll dann ungefärbt ausfallen. — GleichermäÙe stellte GAUBERT selbst (119) für die Kristallisation von Phtalsäure in Gegenwart von Malachitgrün fest, daß bei schneller Bildung vollständig gefärbte Kristalle entstehen, daß dagegen bei langsamem Wachstum sich der Gegensatz von gefärbten Sektoren von {010} und ungefärbten von {212} enthülle.

Nach den durch einige bildliche Darstellungen unterstützten Angaben von E. G. R. ARDAGH und Gen. (7) scheinen bei der Fällung

von BaSO_4 in Anwesenheit bestimmter Farbstoffe (z. B. Crocein Scharlach 3 BX) diese bei langsamer Bildung in die Kristalle selektiv mit Sanduhrbau einzugehen, während unvollkommenere, skelettartige Formen schneller Bildung mehr homogen angefärbt sind. Dies entspricht den allgemeinen Erfahrungen, die auch sonst an BaSO_4 -Niederschlägen mit anderen Adsorpten gemacht sind.

An Kaliumsulfat beobachtete P. GAUBERT (126) bei Anwendung verschiedener Farbstoffe nebeneinander sogar verschiedene Fälle in Abhängigkeit anscheinend nur von den unübersehbaren örtlichen Änderungen der Kristallisationsbedingungen der üblichen einfachen Versuchstechnik (nähere Einzelheiten vgl. S. 291).

C. Es scheint dem angenommenen Bauprinzip der anomalen Mischkristalle zu widersprechen, daß in Abhängigkeit von den äußeren Kristallisationsbedingungen eine verschiedenartige Einlagerung, abgesehen vom Dispersitätsgrad (Abschnitt A 3, 4), soll erfolgen können. Insbesondere würde man geneigt sein, eine homogene Durchfärbung für strukturgleichgültigen adsorptiven Einbau zu halten. Kann eine solche Möglichkeit für viele Fälle vorläufig auch nicht ganz ausgeschlossen oder widerlegt werden, zumal die strukturellen Unterlagen fehlen, so besitzt sie doch große Schwierigkeiten dort, wo man aus anderen Gründen einen Einbau nach Art anomaler Mischkristalle für ziemlich sicher erwiesen ansehen muß. Es fragt sich also, wie eine Erklärung gefunden werden kann oder ob wenigstens glaubhaft zu machen ist, daß sogar beides für gleichen Lösungsgenossen nebeneinander möglich und miteinander verträglich sei.

Zweckmäßigerweise sei zunächst die homogene Durchfärbung kurz behandelt. Es werde versucht aufzuzeigen, daß es bei wirklichen anomalen Mischkristallen Möglichkeiten für eine solche gibt. Ob dies in fraglichen Fällen zutrifft, ist dann jeweils einer speziellen Untersuchung vorbehalten.

1. Ein Auftreten des Fremdstoffs in anderen als den theoretisch erwarteten Sektoren könnte bei Ionengittern, wohin die meisten aufgeführten Fälle gehören, wie folgt verstanden werden. Allerdings gilt das zunächst unter der Voraussetzung, daß die „passenden“, d. h. den Fremdstoff zur Einlagerung bringenden die „vollständigen“ Flächen sind (einschließlich quasi-vollständiger im Sinne der am System KClO_3 — KMnO_4 erarbeiteten Ergebnisse (II, 149)), wobei zu bemerken ist, daß solche zumeist, wenn auch nicht immer und mindestens nicht immer allein in reiner Lösung den Endkörper des Wachstums begrenzen. An den anderen „unvollständigen“ Flächen von Ionengittern sollen nach der Theorie kleine Ebenenbereiche der „vollständigen“ entwickelt sein. Das Subindividuenfeld kann dabei nach Höhe und Breite verschieden gestaltet sein. Man braucht sich dann

nur vorzustellen, daß die Adsorption der Fremdstoffpartikel, an diesen konvex-konkaven Stellen nach den früheren Darlegungen vielfach stärker als an der reinen ebenen Oberfläche, zu lokaler Keimbildung führt. Das Vergrößerungsbestreben derartiger Flächen, wie es STRANSKI grundsätzlich ableitete (Teil I), unterstützt nur diese Wirkung. So können also wohl unerwartete Sektoren Fremdstoff beherbergen, im speziellen Fall angefärbt sein, bei starker Vergrößerung dann schließlich „schief“ liegende Einlagerungen „mit einspringenden Winkeln zwischen Wirt und Einlagerung“ ergeben. Man kann dann in der Tat, wie K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) schreiben, den Eindruck erhalten, „wie wenn die Wachstumsebenen in molekularen Dimensionen aus Teilstücken der schräg zu ihnen verlaufenden Ebenen aufgebaut werden könnten“.

2. Wir wollen jetzt den umgekehrten Fall betrachten. Ist der Wirtkristall heteropolar und die Gastkomponente ein Molekülgitter, so scheint erfahrungsgemäß häufiger und verständlicher der Fall vorzuliegen, daß Strukturanalogien bestehen zwischen einer Ebene des Molekülgitters und gerade einer solchen einfachen einionig besetzten Gitterebene wie etwa (111) bei NaCl.

Dann wäre eine homogene Durchfärbung des Wirtkristalls, also gerade umgekehrt auch der Sektorbereiche der vollständigen Flächen, im Sinne des soeben gemachten Vorschlages unverständlich. Auch die Genannten meinten es sogar für beiderseitige Ionengitter umgekehrt; denn sie setzten im zitierten Text in Fortsetzung „Simultanebenen“, wobei sie den STRANSKISCHEN Vorschlag beanstandeten, diese einionig besetzten Strukturebenen wachstumskinetisch nicht als Ebenen, sondern als zackige Subindividuenfelder zu deuten.

Möglicherweise kann man hier die Erscheinung etwa wie folgt plausibel deuten. Wenn wir uns noch die obigen Darlegungen zur Abb. 4 vergegenwärtigen, wie an einem konvexen Polyeder vollständiger Flächen in der ersten Anlage jene Simultanebenen zustande kommen, so ist auch klar, daß in Abhängigkeit von lokalen Schwankungen jederzeit molekulare, vergrößerungsfähige Rückbildungen in Richtung auf diese vollständigen Flächen zustande kommen und umgekehrt ebenso auf ihnen an neuen Orten neue Anlage der unvollständigen durch Besetzung mit Fremdteilchen. Solche ergeben, vergrößert, stufigen Bau und ebenfalls windschief gelegene Einlagerungen.

3. Daß an organischen Molekülgittern wie z. B. der Phthalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ entsprechende Farbstoffe wie Methylenblau, Methylviolett usw. gut eingelagert werden können, ist recht verständlich, ebenso auch, daß verschiedenartige Wachstumssektoren zuweilen anscheinend gleichzeitig angefärbt werden. Man braucht sich nur der Erörterungen zur Abb. 15 in Teil I, II (in Wiederholung) und hier im Abschnitt A 6 zu erinnern. Daß aber das Ausmaß der Anfärbung

verschieden und stark bedingungsabhängig ist, mag so gedeutet werden können: In der Struktur des Wirts liegen die tafligen Moleküle schließlich mehr oder weniger blattförmig neben- und aufeinander. Legen sich andere, ähnliche „Blätter“ ein, so geht dies wachstums- kinetisch verschieden gut und schnell und mehr oder weniger dicht, je nachdem die Wachstumsrichtung der Sektoren zur Blättchennormale liegt, und je nach der speziellen Gestaltung der Gittermaschen. Habitus- und Trachtänderung ist eine dann ebenso leicht verständliche Begleiterscheinung.

Es wäre wohl eine lohnende Aufgabe, für die aus dem Mineral- reich bekannt gewordenen Fälle durch einen eingehenden Struktur- vergleich solche Deutungsversuche zu überprüfen. Nach den Angaben von O. MÜGGE (II, 107) nennen K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (I, 91)

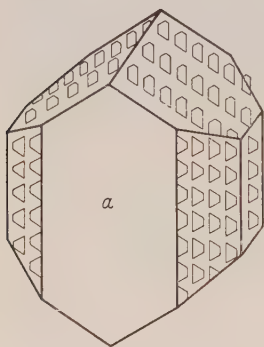


Abb. 5. Gesetzmäßige Ein- und Aufwachsung von Biotitblättchen an Augit (nach MÜGGE [II, 107, Abb. 69]).

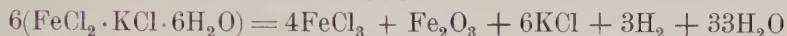
beispielsweise die Verwachsung von Biotit und Augit, wo an verschiedenen Wachstumsflächen des zweiten die parallel (100) gelagerten Biotittäfelchen hochkant herausspießen, ein mikro- bis makroskopisches Analogon zu den hier besprochenen Erscheinungen (Abb. 5).

Ilmenitblättchen ragen zuweilen aus den Flächen {111} von Augit hervor (II, 107), dem sie parallel (100) in der bekannten Weise eingelagert sind. Von Berggießhübel wurde eine gesetzmäßige Verwachsung von Chlorit mit Magneteisenerz bekannt gemacht (vgl. auch II, 107), bei der (001) „parallel mit den (nicht vorhandenen) O-Flächen auf dem ∞O “ des Erzes liegt.

Ähnlich, nur wegen der Verzwillingung komplizierter, sind die Beziehungen bei der Aufwachsung von Baryt auf Witherit (O. MÜGGE II, 107, S. 399); in den Einzelheiten sei deshalb hier nicht weiter darauf eingegangen. Schließlich nennen wir die bekannten in Carnallit eingewachsenen Eisenglanzstäfelchen nach (0001) gemäß den Angaben von A. JOHNSEN (188).

Hier lag der folgende Tatbestand zugrunde. Die meisten Eisenglanzblättchen liegen mit (0001) // (001), dabei meist in zwei gleichberechtigten Stellungen mit $[01\bar{1}2 \wedge 0001] / [100]$, in gewissen Niveaus angereichert, wodurch zuweilen eine schwache Absonderung des Wirts zustande kommt. Mitunter sieht man die Blättchen auch schichtenweise nach (110) angehäuft, so daß sie nach JOHNSEN einen zonaren Bau des Carnallits nach (001) und (110) anzeigen und dessen Tracht verraten. Eine kleinere Zahl scheint auch anders, nach den Flächen eines Prismas orientiert: (0001) // (130), gewöhnlich $[01\bar{1}2 \wedge 0001] // [001]$

und danach stark langgestreckt. Von einer etwa sektorenhafte Verteilung verschiedener Stellungen ist nicht die Rede; eine solche wäre einem so guten Beobachter fraglos nicht entgangen. A. JOHNSEN deutete die Blättchen als sekundär durch die Entmischung eines Eisencarnallits, mit durch dessen primäres Wachstum bedingten FeCl_2 -reicheren Schichten entstanden nach



und sah darin zugleich eine Stütze für die PRECHTSche Hypothese der Wasserstoffausströmungen aus Kalisalzlagern. — K. SPANGENBERG-A. NEUHAUS (a. a. O.) bringen demgegenüber zum Ausdruck, daß nach den vorher zusammengestellten Erfahrungen wenigstens die „hochkant aus den Wachstumsflächen herausragenden“ Blättchen, ein damals von JOHNSEN sehr scharfsinnig erkanntes Argument, heute nicht mehr stichhaltig gegen eine syngenetische Bildung zu sprechen brauchen; ja sie finden diese letztere Erklärung sogar einfacher.

Man hätte an der Erfahrung allerdings erst zu prüfen, wieweit die beobachteten Fälle den angedeuteten Möglichkeiten entsprechen. Dies ist bisher keineswegs systematisch untersucht, schon mangels einer wie hier vorgeschlagenen einheitlichen Auffassung. Eine solche Prüfung war bisher auch fast ausnahmslos aus dem Grunde unmöglich, weil keine Strukturbestimmungen der Gastkomponenten, sonderlich der kompliziert zusammengesetzten organischen Farbstoffe, vorlagen. Hier liegen genügend wichtige Aufgaben für weitere Forschung bereit.

Für die angefärbten Salmiakkristalle liegt allerdings die Schwierigkeit vor, die als Einlagerungsebenen wahrscheinlich gemachten Strukturebenen $\{hkl\}$, von recht geringer Netzdichte und selbst „unvollständige“ Ebenen, zu deuten! Die Verhältnisse sind aber noch zu ungeklärt, um Endgültiges aussagen zu können.

Es gibt schließlich sogar Gründe für das Nebeneinander verschiedener Einbauformen von Gitterverunreinigungen. Schon Erfahrungen wie die von DE BOER über die Adsorption von Nitrophenolen an CaF_2 mitgeteilten (Teil II, S. 364) lassen es im Prinzip verstehen, wie in Abhängigkeit von Konzentrationsunterschieden in der Art der Einschließung von Molekülen bzw. Molekülkomplexen Unterschiede herauskommen können. Es wird dies durchaus zu berücksichtigen sein.

Für Farbstoffe hat man wohl in den früher besprochenen komplexen Zuständen ihrer Lösungen die Möglichkeit, eine Verschiedenartigkeit zu verstehen. Man kann gut annehmen, daß die in einer Lösung vorhandenen verschiedenen Assoziationskomplexe ein unterschiedliches und jedenfalls anderes Verhalten zeigen als die gleichfalls noch anwesenden Einzelionen, für deren Adsorption die strukturellen Vorbedingungen allein geschaffen waren. Man hätte dann mehr an einen zusätzlichen, wirklich rein „adsorptiven“ Einbau zu

denken, der in der Tat, wenn überhaupt, nun gerade bei schneller Auskristallisation und natürlich nicht sektorbedingt erfolgt, wie dies auch beobachtet ist. Hier wird also sehr viel von der Vorgeschichte der Mutterlaugen abhängen. Neue systematische Untersuchungen haben auch hier erst abschließende Klarheit zu bringen.

D. Mag man nun auch zu bedenken geben, daß bei allen diesen Experimenten einfachster Methodik keine konstanten und keinerlei vergleichbare Kristallisationsbedingungen vorlagen und daß die verschiedenartigen Übersättigungsverhältnisse zu durchaus verschiedenen, nicht im Gleichgewicht befindlichen Produkten führen können. A. NEUHAUS hatte selbst ausdrücklich seine Versuchsergebnisse als quantitativ und qualitativ vorläufig „nicht übersehbar“ bezeichnet. Mag man weiter sagen, daß bei reproduzierbaren Bedingungen wie anscheinend denen der Arbeiten von W. G. FRANCE und Gen. die Gesetzmäßigkeiten des Zusammenhangs doch klarer und in dem ange deuteten Sinne heraustreten. Eines bleibt doch als unbestreitbare Erfahrungstatsache bestehen, und es fragt sich, wie das zu erklären ist:

Bildung anomaler Mischkristalle ist als **eine** Ursache von Trachtänderung erkannt. Aber die klaren Beziehungen von Einbau einer Gastkomponente und der als Trachtänderung erscheinenden Folgerung sind vielfach gestört, so daß der einfache und naheliegende Schluß von einem Kausalzusammenhang beider, wie er in der so verbreiteten und immer wiederkehrenden Formulierung des Schrifttums von der „selektiven Adsorption“ des Lösungsgenossen seinen Niederschlag fand, Bedenken erregt hat¹⁾. Einmal sind es diese Erfahrungen von dem Nebeneinander zweier Erscheinungsgruppen des Einschließens oft am gleichen Paar von Teilhabern.

Ferner sind es an angefärbten Kristallen wieder leicht feststellbare und nachprüfbare Beobachtungen anderer Art, die jenem einfachen Grundgedanken zuwiderzulaufen scheinen. A. NEUHAUS (267) hat in Wiederholung zahlreicher älterer Anfärbeversuche von heteropolaren Salzkristallen, sonderlich derer von P. GAUBERT, auf den Tatbestand hingewiesen, daß Färbungsintensität und Maß der Trachtbeeinflussung gar nicht immer konform gehen. Im Gegensatz zu den schon oben erwähnten blauen, kaum veränderten oktaedrischen Kristallen machte er für die mit Methylenblau versetzten Nitrate der Erdalkalien auf oft erscheinende kaum gefärbte Würfel aufmerksam. Entsprechende Beobachtungen machte er in

¹⁾ Auch C. H. DESCH (83) hatte sich dieser Meinung angeschlossen und suchte Anwendung auf das Gebiet der Metalle. Er empfahl spektroskopische Prüfung zwecks empfindlicheren Nachweises von Spuren in diesem Sinne „adsorbierter“ Fremdatome!

der Eisensalmiakgruppe. Auch Zonarbau gefärbter und ungefärbter Schichten, der nachweislich nicht mit zeitweisen Änderungen der W.G.-Verhältnisse der verschiedenen Flächenarten verbunden ist, kann dann oft beobachtet werden (eig. Beob.). K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) wagten daher mindestens in Zweifel zu ziehen, ob überhaupt immer eine Trachtbeeinflussung notwendig mit einer Anfärbung verbunden sein muß. Dabei ist selbstverständlich stillschweigend der Fall vorausgesetzt, daß nicht die Wachstumsflächen des reinen Kristalls die strukturell zur Fremdstoffaufnahme befähigten sind; andernfalls scheint auch keine Veranlassung zur Trachtänderung gegeben. Auch H. E. BUCKLEY stieß im Verlaufe seiner Untersuchungen auf diese Widersprüche; er sprach wohl gelegentlich am schärfsten aus, daß beide Erscheinungen nichts miteinander zu tun hätten. Er änderte seine Vorstellungen mehrfach, ohne sich ein abschließendes Urteil zu bilden (vgl. unten).

Ein besonders drastischer Effekt sei nach der Beobachtung von BUCKLEY (56, 57) herausgestellt. Eine Reihe von Azofarbstoffen beeinflussen die Kristalltracht von K_2SO_4 in folgender Weise. Sie setzen sich orientiert in den Sektoren von $\{110\}$ und $\{111\}$ ab, die auch in reiner Lösung als Wachstumsflächen vorhanden sind, deren W.G. sie ein wenig herabsetzen (? absolut gemessen; die relativen Zentralabstände können täuschen!). Eine völlig abweichende Tracht entsteht aber erst durch das beherrschende Auftreten der Fläche $\{010\}$, die in reiner Lösung praktisch nicht auftritt; man erhält tafelige Kristalle nach $\{010\}$ im Gegensatz zur mehr bipyramidalen oder prismatischen. Dabei sind die Sektoren von $\{010\}$ ungefärbt und ohne Spur von Wachstumsstörungen, ihre Oberflächen völlig eben und spiegelnd.

Eine allgemeine Lösung des Trachtproblems, das so alt ist wie eine wissenschaftliche Bearbeitung von Kristallen und ihrer Entstehung überhaupt, ist also damit nicht gegeben. Dahinzielende Ansichten einzelner Forscher (GAUBERT) müssen als nicht bündig oder zum mindesten unbewiesen kritisiert werden¹⁾. Steht doch diesen Erscheinungen eine zweite große Gruppe, vielleicht mit der Mehrzahl der Fälle, gegenüber, bei der von dem erfolgten Einbau einer Gastkomponente überhaupt nicht das geringste nachzuweisen ist. Ausgehend von den Erfahrungen über die Trachtbeeinflussung von Salzkristallen durch organische Stoffe, wo oft erstaunlich geringe Mengen von durchgreifender Wirkung sind, könnte eingewendet werden, daß nur die Methoden eines Nachweises nicht fein genug gewesen seien und somit keine grundsätzlich anderen Erscheinungen vorliegen. Es ist fast sicher, daß nicht alle von der modernen Wissenschaft zur

¹⁾ Es sei daran erinnert, daß schon L. PASTEUR (1857) die Trachtveränderung auf Grund eines Lösungsgegnossen durch die Auflagerung in einer firnisartigen Schicht zu erklären versuchte.

Verfügung gestellten, sonderlich die optischen, mit Ernst dafür in Anwendung gekommen sind.

Aber man beachte nur das klassische Beispiel NaCl-Harnstoff. Mag der soeben vorgebrachte Einwand an sich anerkannt werden, so scheint er doch hier kaum stichhaltig. Zu eingehende quantitative Angaben über das Maß der Beeinflussung in Abhängigkeit von der Konzentration des Lösungsgenossen weit jenseits eines Schwellenwerts sind vorhanden, um nicht annehmen zu lassen, daß bei der erzielten Wirkung im Sinne jener Theorie doch genügend große Mengen eingeschlossenen Harnstoffs sich hätten müssen nachweisen lassen. (Auch die Schwäche einer gröberen chemisch-analytischen Methode, die etwa wirklich im Gitter eingebaute Partikel nicht von solchen in Mutterlaugeneinschlüssen vorhandenen unterscheiden kann, spricht demgegenüber hier wohl kaum mit.)¹⁾

In neuerer Zeit war es wohl P. GAUBERT (vgl. 117 ff., 131) gewesen, der als erster als das Ergebnis seiner gesammelten Erfahrungen regelmäßige Einwachsung des Lösungsgenossen und Trachtänderung ursächlich verknüpfte und dann auf die Mineralwelt verallgemeinernd ausdehnte. Jede Trachtänderung soll danach auf einen Lösungsgenossen zurückgehen; nur derjenige Lösungsgenosse übt einen Einfluß aus, der auch während des Wachstums aufgenommen werden kann. Ganz folgerichtig wurde dann auch sogar für NaCl Adsorption und Aufnahme von Harnstoff, wahrscheinlicher der Doppelverbindung als dessen selbst, angenommen.

L. ROYER (315 ff.) hatte später diesen Ansatz auf kristallstruktureller Grundlage vertieft. So macht man beispielsweise die folgende Feststellung über die schon länger bekannten Trachtbeeinflussungen der Alkalihalogenide AB in Richtung (100) \rightarrow (111) durch eine Anzahl von Leicht- und Schwermetallhalogeniden AB₂. Nur diejenigen dieser letzten Gruppe erwiesen sich als wirksam, die in ihrer Struktur eine Netzebene besitzen, die innerhalb der für regel-

¹⁾ In ein gewisses Erstaunen setzen daher die kurzen Mitteilungen von P. P. DAVIS und W. G. FRANCE (108), nach denen Harnstoff mit einer empfindlichen analytischen Methode (gasanalytisch, beruhend auf der Reaktion zwischen Harnstoff und Natriumhypobromit und Stickstoffbildung) in Alkalihalogeniden nachgewiesen sein soll, dabei in Mengen, die zu der Konzentration in der Mutterlauge in einer Beziehung stehen, die sich graphisch durch eine der Adsorptionsisothermen ähnliche Exponentialkurve darstellen läßt (vgl. S. 216). Nur für niedere Konzentrationen versagte sie. — Die Möglichkeit eines Fehlurteils durch gewöhnliche Einschlüsse scheinen die Genannten nicht in Betracht zu ziehen. Es handelt sich dabei um NaCl und NH₄Cl einerseits, KCl und KBr andererseits. Wiewohl die beiden ersten Salze viel stärker trachtbeeinflusst werden, nehmen nach diesen Messungen die zweitgenannten größere Mengen der Verunreinigung auf.

Selbst wenn sich der Harnstoffgehalt der NaCl-Kristalle weiter bestätigen sollte, so berührte das unsere Theorie nicht.

mäßige Verwachsungen nach der Theorie von ROYER gültigen Toleranzgrenzen übereinstimmt (quasiident ist) mit der induzierten Flächenart, d. i. (111) im NaCl-Typus, und übereinstimmend besetzt ist (Simultanebene im Sinne von SPANGENBERG). Man vergleiche so

$$\begin{array}{lcl}
 \left. \begin{array}{l} \text{NaCl} \\ \text{KCl} \end{array} \right\} \text{ in (111)} & \left\{ \begin{array}{l} d = \frac{a}{2}\sqrt{2} = 3,97 \text{ \AA} \\ = 4,43 \text{ „} \end{array} \right. \\
 \left. \begin{array}{l} \text{CdCl}_2 \\ \text{ZnCl}_2 \\ \text{MnCl}_2 \end{array} \right\} \text{ in (111)} & \left\{ \begin{array}{l} a_0 = 3,85 \text{ „} \\ = 3,77 \text{ „} \\ = 3,70 \text{ „} \end{array} \right. \\
 \text{PbCl}_2 \text{ in (001)} & a_0 \times b_0 = 4,49 \times 7,66 = 4,49 \times 4,42 \sqrt{3} \\
 & \text{d. i. pseudotrigonal.}
 \end{array}$$

Es beeinflusst in der gekennzeichneten Weise PbCl_2 das KCl , die andere Gruppe ist von Einfluß nur auf NaCl ¹⁾. Im letzteren Fall wäre auch (vgl. Teil I und II) $\Delta d = 13$ bzw. 15 bzw. 16% , gemessen in d_{KCl} . — Auf die übrigen Beispiele, unter denen insbesondere noch die Beziehungen von NaNO_3 zu einigen der Halogenide besonders erwähnenswert sind, sei hier verzichtet.

Der allgemeine Schluß war der: Zwei Kristallarten beeinflussen sich hinsichtlich der Tracht der aus gemeinsamer Lösung ausfallenden Kristalle wechselseitig dann, wenn sie zwei in ihren Gittermaschen quasi-ident und gleich besetzte Netzebenen großer Netzdichte enthalten, und so, daß diese Flächen dann als Wachstumsflächen auftreten.

Die Allgemeingültigkeit erlitt dadurch die gleiche große Einschränkung wie in der Theorie der Verwachsungen (II, S. 426), daß der Bindungscharakter der Gitterbausteine der gleiche sein muß. So hat Bernsteinsäure zwar das folgende, den darunter verzeichneten Kristallarten sehr ähnliche Netz.

Bernsteinsäure in (001)	$5,06 \times 8,90 \text{ \AA}^2$
Muskovit „ (001)	$5,15 \times 8,92 \text{ „}$
NaNO_3 „ (111)	$5,07 \times 8,67 \text{ (} 5,07\sqrt{3} \text{) \AA}_2$
NH_4J „ (111)	$5,09 \times 8,70 \text{ (} 5,09\sqrt{3} \text{) „}$

Aber sie liefert weder eine regelmäßige Aufwachsung auf dem Glimmer wie die anderen Salze, noch beeinflusst sie als Lösungsgenosse deren Tracht in wässriger Lösung.

Aber das war alles wieder ganz statisch gedacht und brachte so noch keine Lösung des Trachtproblems. Es fehlte völlig eine dynamische Begründung und somit jegliches Verständnis für kausale Zusammenhänge. Ein Bekenntnis zur GAUBERTSchen Schluß-

¹⁾ Über das Verhältnis von PbCl_2 zu NaCl sagte ROYER nichts aus. Es wäre $\Delta d = 13\%$. Bei hoher Konzentration an PbCl_2 soll noch (111) neben (100) entstehen!

folgerung erfolgte nicht! In dieser Hinsicht wurde abschließend nur noch festgestellt, daß die Trachtbeeinflussung anzeige, daß der Lösungs-genosse die W.G. der induzierten Flächen herabsetze und zwar genügend, damit diese sich während des fortgesetzten Wachstums auch erhielten; daß aber derzeit noch kein Gesetz anzugeben sei, das diese Geschwindigkeitsabnahme etwa zahlenmäßig vorauszusagen gestatte. Wahrscheinlich sei diese aber um so stärker, je größer die strukturelle Verwandtschaft im bezeichneten Sinne ist. Bei zwei Mischkristalle bildenden Kristallarten wie KCl und NaCl trete auch keine Trachtbeeinflussung auf, solche geben regelmäßige Anwachsungen auf allen Flächen. Aber auch die W.G. würden sämtlich in gleicher Weise herabgesetzt; das sei auch das, was sich experimentell zeige! (Vgl. unsere Kritik S. 243.)

Andere Forscher hatten wohl auch maßgeblich an Adsorption des Lösungsmittels gedacht, bei Wasser als dem häufigsten mehr noch als an dessen Dipolmoleküle an seine auch vorhandenen Ionen H^+ und $(OH)^-$, worauf man schon durch das Verhalten normaler Salze in saurer bzw. alkalischer Lösung gebracht werden kann. Beispielsweise zeigt schon NaCl in NaOH-haltiger Lösung oktaedrische Formentwicklung. Dies wollte E. T. WHERRY (420) durch die $(OH)^-$ -Ionen derart bewerkstelligt wissen, daß eine Adsorption derselben unter teilweisem Ersatz der Cl^- an den Würfecken beginnt. (Der konstruktiv ermittelte polyedrische „Wirkungsraum“ des Na, ein Würfel bei der KZ 6 gegen Cl^- in der Steinsalzstruktur, wird umgestellt gedacht auf einen kubooktaedrischen bei der KZ 8 gegen $(OH)^-$.) Schon eine feinemolekulare Schicht der Ionen soll genügen, das Weiterwachsen als (111)-Flächen von dort aus zu gewährleisten. Ein bis dahin unverstandener Einfluß geringster Mengen von Lösungsgenossen sollte auf solche Weise zugleich allgemein faßlich gemacht sein.

Nach der Ansicht von CH. H. SAYLOR (II, 138) werden überhaupt die Ionen H^+ und $(OH)^-$ stärker adsorbiert als andere. SAYLOR baute darauf eine eigenartige Theorie auf; Schlüsselexperimente für ihre Beweisführung sah er in Kristallisationsversuchen aus sauren und basischen Lösungen. Nach seinen Angaben sollen sämtliche sauren Farbstoffe beispielsweise {100} von NaF anfärben und dabei allmählich völlig aus der Lösung verschwinden; die Tracht ist natürlich {100}. Alle basischen färben nicht, wirken auch auf die Tracht nicht ändernd ein. Aus dem qualitativ gleichen Verhalten der Flächen gegen H^+ und $(OH)^-$ wurde die Erklärung abgeleitet: Die H^+ -Ionen werden an (100) adsorbiert und binden dementsprechend dort die sauren Farbstoffe; in 4% iger NaOH-Lösung treten (111)-Flächen auf, die auch durch basische Farbstoffe angefärbt werden, indem sie $(OH)^-$ adsorbieren und dadurch jene zur Adsorption bringen. — Die Verallgemeinerung der Behauptung bestritten schon auf Grund ihrer Ver-

suche an NH_4 -Al-Alaun P. A. PAINE und W. G. FRANCE (285). Der eigenartige Umweg über die vermittelnden Ionen H^+ , $(\text{OH})^-$ erscheint unnötig. Gewiß sind diese von Einfluß; wir haben dieses Thema selbst berührt. Vor allem widerspricht die Theorie aber dem Grundzug des Spezifischen der Erscheinung und geht damit an ihrer Strukturgebundenheit vorbei.

E. Es fragt sich nach allem, ob eine allgemeine Theorie überhaupt zu verlangen ist und man sich nicht mit einer „vollständigen“ begnügen muß in dem Sinne, daß man nicht aus einem einzigen wirkenden Prinzip heraus alle Erscheinungen erklären kann, ohne daß dabei die dynamischen Ursachen des verschiedenartigen Geschehens unvereinbar und widerspruchsvoll sind.

Soll versucht werden, beide Erscheinungsgebiete, die doch im Grunde wesensgleichen Grenzflächenvorgängen ihre unterschiedliche Prägung verdanken, miteinander zu verknüpfen und einheitlich zu erklären, so bedarf es offenbar nur eines bestimmten zusätzlichen Mechanismus in der Kette der bei diesem Wachstum ablaufenden Teilvorgänge, der eine zweifache Lenkung, eine Abzweigung einer Geschehenskette ermöglicht. Gerade die vorher eingehend besprochenen Abweichungen vom „Typischen“ der anomalen Mischkristallbildung scheinen Hinweise auf sinnvolle Vereinigung zu enthalten. Die gesuchte Lösung muß implizit in den Erörterungen des Teils II enthalten sein, soll er wirklich die Grundlage für alle hier behandelten Erscheinungen abgegeben haben. Dies scheint uns auch in der Tat der Fall zu sein.

Was kann zunächst zu der anscheinend widerspruchsvollen Erfahrung gesagt werden, daß also z. B. Bleinitrat durch Methylenblauhaltige Lösung mit und ohne Anfärbung durch diesen Lösungsgenossen gleichartig in der Tracht geändert werden kann? Besinnen wir uns auf die abgeleiteten kinetischen Grundlagen.

Bildung der Anfärbung hatte eine zweidimensionale Struktur-analogie zur Voraussetzung. Der Vorgang selbst spielt sich in zwei Stufen ab. Die eine ist die selektive Adsorption, anschließend erfolgt die Einfügung in das Gitter durch Überwachsen. Die Adsorption war immer als eine konkurrierende gekennzeichnet, d. h. als eine im Wettkampf mit der der Wirtgitterbausteine selbst stehende. Der Wettkampf, im Sinne der Eigenschaften einer Adsorptionsschicht, enthält einen wesentlichen Teilvorgang, nämlich die Verdrängung. Über die gegenseitige Verdrängbarkeit entscheiden eine Anzahl von Faktoren, allgemeine, vor allem die relativen Anlagerungsenergien an einer Gitterstelle, und lokale „Zufälligkeits“-faktoren, einschließlich der äußeren Bedingungen.

Für das Trachtproblem der Ionenkristalle in Zusammenhang mit Lösungsgenossen äußerte sich STRANSKI (I, 9) einmal wie folgt. Die Abtrennungsarbeiten (Teil I) sind in Lösungen, verglichen mit den zunächst behandelten im Dampfzustand im Vakuum, allgemein herabgesetzt, aber im allgemeinen in gleicher Reihenfolge, was man sich an der größeren Dielektrizitätskonstante klarmachen kann (vgl. auch Teil II, S. 431). Anwesenheit fremder Moleküle oder Ionen mag aber die Werte bereits grundlegend in der Reihe ändern. Entsprechend kommen für gewisse Flächen solche Moleküle als in der Adsorption konkurrierend in Frage. Im Grunde lag hier auch schon die Erklärung von J. J. P. VALETON (I, 174) für das Auftreten von {111} bei NaCl in harnstoffhaltiger Lösung. Die hier adsorbierten Molekeln desselben sollten das Wachstum in der sonst in der reinen Lösung üblichen Schnelligkeit, gemessen an der des Würfels, verhindern. Der Gedanke wurde von ihm später nicht weiter verfolgt, zumal schon die Übertragung auf die Verhältnisse am Alaun schlecht gelang.

Als für die Verringerung der W.G. einer Flächenart verantwortlich wurde nun bisher die „Blockierung“ durch die Fremdstoffpartikel bezeichnet. Eine solche ist danach aber nicht nur gegeben durch die **bleibende** Adsorption und Anlagerung, sondern allein schon durch eine genügend lange Verweilzeit des Adsorpts, der schließlich doch noch die **endgültige** Verdrängung durch die arteigenen Gitterbausteine oder auch durch die Lösungsmitteldipole folgt. Für eine derartige längere Verweilzeit müssen die verschiedenen Faktoren in ihrem Zusammenwirken verantwortlich gemacht werden.

Im Grunde scheint hiermit eine Verknüpfung hergestellt und eine allgemeine Lösung gewonnen. Trachtbeeinflussung nach dem klassischen Typus NaCl-Harnstoff ist demgemäß zu erklären durch Adsorption des Lösungsgenossen in irgendeiner noch unbestimmten Partikelform (!) von im Mittel hoher Verweilzeit an Grenzebenen von strukturanalogem Charakter (in dem nun mehrfach bezeichneten Sinn) und anschließender (später) Verdrängung, also ohne einen schließlich erfolgenden Einbau¹⁾ nach Art anomaler Mischkristalle. Die Bildung solcher Strukturebenen als Oberflächenelemente des wachsenden Kristalls, sei es von Anfang an vom Keim her, sei es später in einem zweiten Wachstumsstadium an einem fertigen Wachstumspolyeder anderer Lösungszustände, kann aber genau so wie vorher vorgestellt werden.

Der anomale Mischkristall erscheint demgegenüber gewissermaßen als der glücklichere Nebenbuhler, dem es gelungen ist, die fremden Bauteilchen so lange adsorptiv festzuhalten, bis ein Überwachsen erfolgte.

¹⁾ Nach neuester Ansicht also ohne „merklichen“ Einbau.

Es wäre zu fragen, ob nicht allein die kristallstrukturellen Gegebenheiten (Bindungszustand, Toleranz) und die konstitutionschemischen des Adsorptivs (Bindungszustand [relativ und absolut], Größe, Gestalt) verantwortlich sind. Je nach dem Spannungsverhältnis, das maßgebend ist für die Güte und die Häufigkeit einer regelmäßigen Verwachsung, möchte die Fähigkeit adsorptiven Festhaltens, die mittlere Verweilzeit groß oder klein sein. Je nach den Bindungszuständen und den anderen genannten Eigenschaften möchte sich ferner das Verhalten eines fremden Teilchens, sich überwachsen zu lassen oder wieder zu entwischen, bestimmen. Zweifellos spielt dies alles eine Rolle. Das war schließlich der Sinn alles früher Besprochenen. Daß es aber alle diese Faktoren nicht allein sind, sondern daß ein lenkendes Regulativ auch hier sich noch einschaltet, ist gerade den eingehend geschilderten Erscheinungen bei den anomalen Mischungen selbst zu entnehmen. Dieses Regulativ kann nur in den äußeren Bedingungen gesehen werden. Zu diesen äußeren Bildungsfaktoren, die nicht in allen, doch manchen Systemen, wachstumskinetisch gesehen, alle Stufen des Erfolges gewährleisten, soll hier auch die „wirksame Konzentration“ gerechnet werden. Sie hängt auch von konstitutionschemischen Faktoren noch wieder ab. Wir denken nur an die von K. SPANGENBERG angedeutete Möglichkeit, daß allein ein durch die erste Adsorption vielleicht begünstigter Komplexzerfall Änderungen in Konzentration bzw. gar Übersättigung schafft, und dies auf Grund des verschiedenen Kraftfeldes der verschiedenen Grenzflächen in unterschiedlicher Weise, wodurch sich, verglichen mit reiner Lösung, W.G.-Verhältnisse nun umkehren können. Oder wir denken an die von F. GRIESING (143) erwogene Möglichkeit, daß eine einfache Hydratation von Ionen unter den geänderten Zuständen der verunreinigten Lösung solche Effekte ausüben könnte.

Mit dieser Einführung des bisher in seiner Bedeutung nicht sonderlich gewürdigten Motivs der Verdrängung scheint ein Kausalzusammenhang restlos und in einheitlicher Darstellung aller Teilerscheinungen hergestellt. Wir glauben, damit einen greifbaren Fortschritt erzielt zu haben. Freilich beginnt jetzt erst die Unterbauung der Theorie durch quantitative Ergebnisse. Vielleicht weisen die von FRANCE und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungen einen Weg in gleicher Zielsetzung; Beziehungen scheinen herstellbar mit dem dortigen „Gegenadsorptionsprozeß“ (S. 216).

Die wesentlichen Fortschritte, die wir auf diesem Gebiete den Überlegungen von BUNN und BUCKLEY und des letzteren unermüdlichen experimentellen Untersuchungen, auch denen von ROYER verdanken, bilden mit die Grundlage der obigen Gedanken, die wir ohnedies im Verlaufe unserer Untersuchungen gewannen und förderten.

Die Genannten schienen uns aber nicht zu einer vollständigen, folgerichtigen und widerspruchslosen Verknüpfung der einzelnen Motive und damit einer einheitlichen Gesamtschau durchgedrungen. Bei BUNN waren es die „instabilen Adsorptionsverbindungen“, die die Tendenz besitzen, sich „wieder abzubauen“. Er erklärte hieraus die Verringerung der W.G. der betreffenden Flächen, da infolgedessen der Anlagerungsbetrag klein sei. Bei „starker“ Adsorption ist der Kristall gewissermaßen nicht in der Lage, diese abzustößen. Wenn starke Adsorption gitterbedingte Qualität bedeutet, so entspricht dies aber nicht den Tatsachen, da erfahrungsgemäß bei dem gleichen Paar verschiedene Zustände vorkommen, verschiedene Stufen des Erfolges gewissermaßen, womit zugleich die komplizierten Divergenzen hinsichtlich des Zusammenhanges von Tracht und Einlagerungsintensität verknüpft sind.

Überhaupt erscheint der mißverständliche Begriff der „Adsorptionsverbindung“ wenig glücklich und nun eine unnötige und umständliche Erschwerung in der Auffassung des Wechselspiels von Adsorptions- und Verdrängungserscheinungen in der Grenzschicht.

Auch BUCKLEY sah die Diskrepanzen, wie besprochen. Auch er hielt an der Grundlage der Adsorption fest („adhesion“ + „obstruction“), deren Spezifität er mangels struktureller Unterbauung zu unscharf faßte; denn es kam ihm nur auf die Trachtbeeinflussung an, und die trachtbeeinflußten sollten auch die „affected“-Flächen sein. Er wußte auch einmal eine Zusatzhypothese, die aus dem Dilemma herausführte: periodische Wiederlösung während des Wachstums. Im Grunde ist dies BUNNS Lösung¹⁾. Auf Grund seiner Ergebnisse hielt er sie jedoch nicht für sehr wahrscheinlich und verfolgte diesen Weg nicht weiter. Gerade eine längere Verweilzeit leugnete er; beispielsweise bei der benannten (010)-Fläche des K_2SO_4 müsse es sich um eine „ejection“ handeln, sonst könne der ungestörte, tadellose Aufbau ihrer Anwachsypyramiden nicht verstanden werden.

Um von diesem Standpunkt aus noch einmal auf die beliebte Formulierung des Schrifttums von der „selektiven Adsorption“ als Ursache von insbesondere durch Anfärbung heraustretendem Sanduhrbau einzugehen, so bedeutet sie eine unsaubere Verschiebung im Begrifflichen. Es handelt sich insgesamt also nicht so sehr um Adsorption. Natürlich muß sie erfolgen, und gewiß erfolgt sie spezifisch. Wichtiger und für den Erfolg ausschlaggebender ist, was hinterher im Wechselspiel der konkurrierenden Grenzflächenprozesse vor sich geht und ob die Adsorption siegreich Bestand hat oder nicht. M. a. W.: man kann selbst spezifische Adsorption im Enderfolg nicht mehr überall erkennen.

¹⁾ Auf gegenseitige Mißverständnisse der beiden wollen wir hier nicht eingehen.

F. Es ist in dieser Hinsicht sehr lehrreich, auf einige neuere, z. T. unerwartete Ergebnisse von C. W. BUNN (a. a. O.) im System NaCl-Harnstoff u. a. zunächst kurz einzugehen, und diese dann mit den bisherigen Erkenntnissen zu vereinigen. Es wurde früher erwähnt, daß SLOAT-MENZIES (II, 152) vergeblich versuchten, auf (111)-Flächen von Steinsalz den Harnstoff zur orientierten Abscheidung zu bringen, und daß sie daraus den voreiligen Schluß zogen, daß dann keine Adsorption vorliege.

Aber schon BUNN war erfolgreicher. Er erzielte durch Kondensation aus Dampf — wieder ist es die besonders niedrige Dielektrizitätskonstante, die offenbar die hier recht enge Toleranz genügend ausweitete — vorherrschend auf (111), doch auch auf (001) des NaCl orientierte Keime, die in leicht übersättigter alkoholischer Lösung zum Auswachsen bis zu genügender Größe gebracht werden konnten. Diese Verwachsungen haben einige Merkwürdigkeiten an sich, auf die BUNN den Blick nicht gelenkt hat. Zunächst die Geometrie dieser Verwachsungen: Als Verwachsungsgesetze wurden ermittelt (Abb. 6)

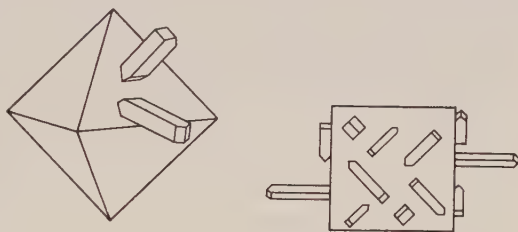


Abb. 6. Orientierte Aufwachsungen von Harnstoff auf (111) und (100) von Steinsalz (nach BUNN).

- 1) $(111)_H // (111)_{St}, [111 \wedge \bar{1}\bar{1}1]_H // [111 \wedge 1\bar{1}\bar{1}]_{St}$ mit 6 Stellungen
- 2) $(110)_H // (001)_{St}, [001]_H // [110]_{St}$ in 4 Stellungen.

Die Strukturdaten (im Sinne der statischen Theorie) sind hier:

- 1) Harnstoff in (111) gleichschenklige Dreiecke mit 8,02 ($2 \times 4,01$) und 7,38 Å

Steinsalz in (111) trigonales Netz mit 3,98 Å Seitenlänge

- 2) Harnstoff in (110) $\frac{1}{2} a \sqrt{2} = 4,01$ Å, $c = 4,73$ Å

Steinsalz in (001) $\frac{1}{2} a \sqrt{2} = 3,98$ Å

In der Tat sind hiernach die Parameter für das seltenere Gesetz (2) weniger gut passend. Ferner ist eine noch seltenere 3. Art der Verwachsung mit

- 3) $(001)_H // (001)_{St}, [110]_H // [110]_{St}$

auf Grund folgender Gitteranalogie ermittelt

Harnstoff in (001) $\frac{1}{2} a \sqrt{2} = 4,01$ Å

Steinsalz in (001) $\frac{1}{2} a \sqrt{2} = 3,98$ Å

Bemerkenswert ist als erstes, daß im Dampfraum auch die Adsorption von Harnstoff auf der Würfelfläche des NaCl — offenbar durch Dipolbindung an die $[\text{Na}]$ der Grenzfläche — möglich ist. Da strukturell dabei die notwendigen Unterlagen gegeben sind — es ist Δa nur 0,75 % in d_{NaCl} —; so kann eine solche Adsorptionsschicht „auswachsen“ (3. Gesetz). Ein im Flächenzentrum adsorbiertes Molekül wäre falsch gelagert. Wahrscheinlich läßt die gegenseitige Abstoßung der Harnstoffdipole ihre Besetzung gar nicht erst zu. Die Erfahrung sagt nun weiter aus, daß eine solche Adsorption oder zumindest das Auswachsen einer begonnenen und „richtig“ gelagerten Schicht in Lösung verhindert ist. Das kann nur die Wirkung der Dipole der Lösungsmittel sein. Die Konkurrenz ist zu groß, die Adsorption des Harnstoffs zu schwach bis unmerklich, die Verdrängung ist praktisch vollkommen.

Nach den experimentellen Befunden soll eine andere Orientierung unter gleichen Bedingungen häufiger stattfinden. Hier ist an sich Δd einmal 0,75 %, zum anderen sogar (c_{Ha}) 19,4 %. Es ist aber nun die bei Dipolanheftung erwartete, für alle gleiche Anheftstellung gar nicht diejenige Lage, die die Harnstoffmoleküle in der nach dem genannten Gesetz angelagert gedachten Struktur einnehmen. Nur die Hälfte der Moleküle liegt untereinander gleich und besetzt Rechtecke mit $a\sqrt{2} = 8,02 \times c = 4,73 \text{ \AA}^2$; die andere Hälfte liegt zudem gegen deren Zentrum stärker verschoben. Ferner liegen die Moleküle, und das betrifft sie allerdings alle gleich, mit ihren Achsen C—O parallel (110). Die Aufwachsung ist demnach recht merkwürdig und muß sich aus stark geknickten, adsorbierten Dipolen erst entwickeln. — An sich wird diese Aufwachsung zwar als nicht gut bezeichnet und selten, aber doch häufiger als die erstbesprochene. BUNN beruft sich nur auf „Packungseffekte“, ohne damit das Problem zu erschöpfen. Daß, um mit dem ersteren zu vergleichen, dort trotz guter Netzebenenübereinstimmung auch ein schlechter Packungseffekt zu erzielen ist, womit die Seltenheit des Ereignisses erklärt werden soll, versteht man doch nicht! Die Struktur, die als richtig bestimmt unterstellt ist, sagt das Gegenteil aus!

Auf (111) schließlich entsprechen einander, rein strukturell, ein trigonales Netz mit 3,98 Å und gleichschenklige Dreiecke mit 8,02 und 7,38 Å Seitenlängen, d. h. $\Delta d_1 = 0,8 \%$, $\Delta d_2 = -7,3 \%$. Die Dipolanheftung senkrecht zur Grenzfläche entspricht auch hier nicht der Anlage in der Harnstoffstruktur, so daß das gute Auswachsen wieder sehr erstaunlich ist. Aber da die Dipole gleichmäßig schief angelegt sind, also die gleiche, wohl erträgliche Knickung bei der Adsorption besitzen, so muß der weitere Ausbau offenbar vonstatten gehen können. Immerhin ist auch die große Toleranz angesichts der bisherigen Erfahrungen (Teil II) ungewöhnlich. Experimentelle

Wiederholungen auch mit in ε zwischengeschalteten Lösungsmitteln sind erwünscht.

Für die Erörterung des Trachtproblems dürften diese Untersuchungen in der Hinsicht von Wert sein, daß sie, an dem Beispiel $\text{NaCl}=\text{Harnstoff}$, das Folgende zu schließen erlauben:

Rein nach statischen Strukturgesichtspunkten beurteilt, könnte etwas ganz anderes erwartet werden. Danach müßte Harnstoff sogar stark adsorbiert werden auf der Würbelfläche, schwach auf der (111)-Fläche. Tritt einmal wieder lehrhaft der ändernde Einfluß des Lösungsmittels (ε) heraus, so ergibt sich der Hinweis, daß die Adsorption des Lösungsgenossen gar nicht die Ursache der Trachtänderung ist. BUNN kam merkwürdigerweise gerade zu diesem Schluß.

In die gleiche Richtung weisen ja nun auch schon ältere Experimentalergebnisse über diese älteste und bekannteste Trachtbeeinflussung in wässriger harnstoffhaltiger Lösung, an die hier, in kurzer Zusammenfassung, erinnert werden muß¹⁾.

Die Abhängigkeit des Ausmaßes der Trachtbeeinflussung von der relativen Konzentration, Schwellen- und Höhenwert, das alles ist zahlenmäßig für bestimmte thermodynamische Bedingungen ermittelt. Das interessiert uns hier nicht so sehr.

Naturgemäß hat die Deutung der Erscheinung manche Wandlungen durchgemacht. J. W. RETGERS fiel es wohl zuerst auf Grund einer statistischen Erhebung auf, daß die Trachtbeeinflussung bei NaCl (z. T. auch bei KCl usw.) überhaupt, abgesehen von der durch Harnstoff, auffällig häufig dort zu beobachten ist, wo mit dem Lösungsgenossen Doppelsalzbildung bekannt ist. Es sind dies Leicht- und Schwermetallhalogenide AB_2 einerseits, andererseits neben Harnstoff Pyridin, Formamid, Glykokoll. Die zugrunde liegende Erscheinung, die Bildung und das Bestehen von Komplexionen in der Mutterlauge, wurde dann schon von P. NIGGLI (II, 114) in die Betrachtung des Trachtproblems allgemein eingeführt. Bei derartigen Komplexionen wäre für die erste Gruppe an solche vom Typus $[\text{MeCl}_4]''$ oder $[\text{MeCl}_3]'$, bei Harnstoff umgekehrt an $\left[\text{Na} \begin{array}{c} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]$ zu denken. (Man kennt das Doppelsalz $\text{NaCl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bzw. dessen Polymerisationsprodukte).)

¹⁾ Das dritte Gesetz konnte in eigenen, aus ganz anderen Absichten unternommenen Versuchen gesehen werden, als alkoholische, stark mit Harnstoff versetzte Lösungen von NH_4Br auf frischen Spaltflächen von NaCl zum schnellen Verdunsten gebracht wurden. Da es aber Oberflächenteile gibt, wo zwar nicht mehr NH_4Br zum Träger, aber noch untereinander mit Harnstoff orientiert verwachsen ist, so ist in diesem Fall vielleicht nur dieses Salz Vermittler einer Orientierung des Harnstoff zum NaCl .

Systematische Untersuchungen von K. SPANGENBERG und F. GILLE (138, 354) bei konstanter Temperatur von $33,4^{\circ}\text{C}$ ergaben eine Verminderung der Leitfähigkeit harnstoffhaltiger Lösungen gegenüber der reinen wässrigen NaCl-Lösung. Sie ist um so größer, je mehr Harnstoff bei gleichbleibendem NaCl-Gehalt und je mehr NaCl bei konstanter Harnstoffkonzentration vorhanden ist. (Temperaturerhöhung wirkt dem entgegen.) Die schon von C. FASTERT (100) bearbeitete Löslichkeitserhöhung des NaCl durch Harnstoffzusatz ist damit in Übereinstimmung. Die Leitfähigkeitserniedrigung wurde als Verringerung der elektrolytischen Beweglichkeit der zunächst nur hydratisierten Ionen gedeutet und einer zunehmenden Komplexbildung der bezeichneten Art zugeschrieben. (Überführungsmessungen wurden nicht ausgeführt.) Direkte Schlußfolgerungen versagten sich SPANGENBERG und GILLE vorsichtigerweise noch, solange nicht „die geänderten elektrolytischen Bedingungen der Lösung ebenfalls gründlichst erforscht sind“. Doch wiesen sie selbstverständlich auf die Erscheinung hin, daß die bewirkte Trachtänderung bezeichnenderweise dahin zielt, die Wachstumsflächen kleinster spezifischer Oberflächenenergie mit schachbrettartiger Verteilung der beiden Ionen zugunsten der Flächen $\{111\}$ mit abwechselnd reiner Kationen- und Anionenbesetzung zum Verschwinden zu bringen. Eine ganz analoge Erscheinung ist bei Salzen des CsCl-Typus zu beobachten. Die Fläche $\{110\}$, die allerdings in reiner Lösung nicht allein erscheint, tritt zugunsten von $\{100\}$ und $\{111\}$ zurück.

G. FRIEDEL (110) hatte die Anschauung vertreten, daß im wesentlichen die durch den Lösungsgenossen bewirkte Viskositätszunahme der Lösungen für Trachtänderungen verantwortlich zu machen sei, indem die Diffusionskoeffizienten erniedrigt werden. Für das vorliegende System haben zwar einige Messungen von GILLE und SPANGENBERG diese zahlenmäßige Erhöhung an sich bestätigt. Dennoch konnte damit nicht die FRIEDELsche Hypothese angenommen werden; läuft sie doch darauf hinaus, daß nur das Verhältnis $v_{111} : v_{100}$ sich mit steigender Harnstoffmenge mehr und mehr verringert und daß bestritten wird, daß allein auf Grund eines spezifischen Einflusses $\{111\}$ Endkörper des Wachstums in solchen Lösungen überhaupt zu werden vermag.

K. SPANGENBERG (138) konnte dagegen schon geltend machen, daß die von GILLE beobachteten Ergebnisse, so auch $\frac{v_{111}}{v_{100}} < \frac{v_{110}}{v_{100}}$ dadurch nicht gedeutet würden. Für das Verhalten von $\{111\}$ allein in reiner Lösung genüge vielleicht schon die Dipoladsorption der Lösungsmittelmoleküle, in harnstoffhaltiger die des Fremdstoffs. Doch braucht im zweiten Fall eine solche nicht unbedingt angenommen zu werden.

Aus dem schon bezeichneten Gang der Werte $\frac{v_{111}}{v_{100}}$ mit der Harnstoffkonzentration konnte nach SPANGENBERGS Ansicht weiter gemutmaßt werden, daß eine molekulare Grenzschicht der Lösung an Harnstoff gesättigt ist und eine Herabsetzung der W.G. bewirkt, während eine direkte Adsorption ganz und gar abbremsend wirken müßte.

Später wurde durch saubere, methodisch bemerkenswerte Untersuchungen von A. NEUHAUS (1, 70) mit W.G.-Messungen bei recht konstanter, sehr schwacher, wenn auch zahlenmäßig noch nicht genau angebbarer Übersättigung die FRIEDELsche These widerlegt. Mit steigendem Harnstoffzusatz verringert sich demzufolge nicht nur das Verhältnis $\frac{v_{111}}{v_{100}}$, sondern auch der Absolutwert von v_{111} so spezifisch, daß sogar $\frac{v_{111}}{v_{100}} < 1$ werden kann (bei FRIEDEL durfte er nur bis zum Grenzwert 1 gehen), während eine schwache Absolutverringering des Werts für v_{100} tatsächlich auf Kosten der inneren Reibung zu gehen scheint. Insgesamt besteht aber eine einfache Beziehung zwischen W.G.-Änderungen und der Leitfähigkeitsabnahme noch nicht. Während die letztere etwa proportional der Harnstoffkonzentration geht, erreicht $\frac{v_{111}}{v_{100}}$ schon bei etwa 15 % einen Höchstwert und verringert sich dann nicht mehr ¹⁾. — Andere Flächenarten, an denen es NEUHAUS auch gelang, einige Messungen anzustellen, nämlich die für den Endkörper nicht stabilen {210} und {110}, erleiden sogar eine Beschleunigung ihrer schon relativ hohen Werte der Verschiebungsgeschwindigkeit.

Wiewohl ein direkter experimenteller Beweis noch aussteht, kann man doch nach allem mit größter Wahrscheinlichkeit die These vertreten, daß es die in der gemischten Lösung erst neu gebildeten Komplexionen sind, deren Bildung und Adsorbierbarkeit die bekannte Trachtänderung bedingt. Für sie müssen dann offenbar allein auf (111) die strukturellen Vorbedingungen gegeben sein. Dies ist, da die Struktur des Doppelsalzes unbekannt ist, die einzig unbewiesene Zusatzhypothese, die für das System NaCl-Harnstoff vorläufig gemacht werden muß. Die erforderliche genügend lange Verweilzeit in der Adsorptionsschicht kann gegeben sein einmal durch die relative Trägheit dieser großen Komplexe, zum anderen durch den nach erfolgter An-

¹⁾ Auf noch nicht ganz aufgeklärte und kontrollierbare Einflüsse der herrschenden Übersättigung, kompliziert durch die Anwesenheit eben des Lösungsgenossen, scheinen erheblichere Differenzen in den zahlenmäßigen Ergebnissen von FASTERT und GILLE hinzuweisen. Vgl. A. NEUHAUS (a. a. O., S. 69). Nach N. gehören GILLES Messungen zu relativ hohen, die von FASTERT wahrscheinlich zu niederen Übersättigungen — die Versuchsbedingungen des letzteren waren aber wenig genau definiert.

heftung eintretenden Zerfall, der im Grunde ganz ähnlich dem der Dehydratisierung aller beim Wachstum von NaCl an jeder Grenzfläche angebauten einfachen Ionen ist.

W. KOSSEL (I, 61) hat einmal angemerkt, daß die stärkere Bindung eines der beiden Ionen an den Lösungsgeossen das Auftreten der einionigen Fläche begünstige. Es wurde eine genauere Rechnung in Aussicht gestellt, der zufolge „diese Ungleichförmigkeit mit der Ungleichförmigkeit der Anlagerungsenergien an der gleichionigen Fläche statistisch gerade in dem Sinne zusammenwirke, daß deren Auftreten gegenüber den Flächen verschiedener Besetzung begünstigt wird“. In quantitativer Hinsicht ist es gewiß von hohem Interesse, auf dem strengen Boden dieser energetischen Ansätze die Verhältnisse sauber überblicken zu können, was kinematisch durch W.G.-Zahlen belegt ist. Qualitativ zweifeln wir schon jetzt nicht an den Zusammenhängen und haben diese Deutung vorweggenommen, die aber natürlich durch quantitative Übereinstimmung rechnerischer Ansätze an Beweiskraft gewinnt.

Wie unergiebig bisher übrigens dieser einionige Typus unvollständiger Flächen STRANSKI für die energetische Behandlung war, zeigten wir früher. Manche wollen diese daher besser als „Ebenen“ behandeln, denen dann nur eine bestimmt konfigurierte Δ -Schicht (NIGGLI) zukommt. Gerade für das hier zur Rede stehende Problem ist es bedeutsam, ob eine solche Behandlung erlaubt und erfolgversprechend ist. Selbst STRANSKI (I, 94) ließ es in diesem Fall „offen, ob das dort adsorbierte $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ die vollständig ausgebauten (111)-Flächen genügend stabilisieren kann oder ob auch hier nur ein makroskopisches Gebilde“ aus lauter Würfecken, an deren Pyramidenspitzen anhaftende Harnstoffmolekeln „stabilisiert“ sind, besteht.

G. Daß es bei den meist untersuchten hochsymmetrischen Ionen-gittern immer unvollständige Flächen dieses einionigen Typs sind, die durch eine derartige „Induktion“ entstehen, mußte auffallen. Es erklärt sich dies naturgemäß aus dem Charakter der Lösungsgeossen, die allein aus einer Bausteinart eine strukturäquivalente Anordnung aufbauen können. Unter diesem Gesichtswinkel sind auch die von ROYER rein statisch betrachteten Beziehungen (S. 254) verschiedener Salze wieder heranzuziehen und dessen unvollständige Betrachtungen zu ergänzen.

So sind die von ihm genannten Beziehungen zwischen AB und $\text{A}'\text{B}_2$ nicht erschöpft. Es ist aus anderen Untersuchungen bekannt, daß zwischen ihnen Doppelsalze gebildet werden können und dementsprechend in gemischten Lösungen gewisse Komplexionen in reversiblen Gleichgewichten vorhanden sind. Diese haben das Schwermetall als Zentralatom von Anionen $[\text{A}'\text{B}_3]'$ bzw. $[\text{A}'\text{B}_4]''$. Hier sei

nur die wichtige Tatsache festgehalten, daß in denjenigen Systemen, wo keine Trachtbeeinflussung beobachtet ist, auch keine bei den Versuchsbedingungen stabilen Doppelsalze im Kristallzustand bekannt sind, demnach wohl in Lösungen keine Komplexionen oder doch nur in geringer Menge vorhanden sein dürften. Da nun im Falle des Bleis nachgewiesen ist (S. 284), daß es in KCl in wässriger Lösung als hydratisches Doppelsalz eingebaut ist, so sind auch formal-statisch die von ROYER verwendeten Strukturdaten von PbCl_2 nicht maßgebend.

Naheliegend ist daher auch von dieser Seite her die Arbeitshypothese, daß für das Kristallwachstum in gemischter Lösung diese Komplexionen die maßgebenden „Lösungsgenossen“ nach Verhalten und Eigenschaften sind. Da dies, wie berichtet, experimentell in mehrfacher Hinsicht sichergestellt scheint, so ist für diesen Fall damit zugleich unter Beweis gestellt, daß ein Zerfall des Komplexes, vielleicht nur zu einem Teil, nicht eintritt, sondern daß er unverdrängt ins Gitter eingebaut wird. Und dieser Einbau erfolgt wachstumsmäßig nach den Untersuchungen von MEHMEI und NESBITAL ja nun auch längs (111)-Flächen, den induzierten dieses Systems. Damit ist der gedankliche Ring völlig geschlossen.

Die speziellen Ordnungsverhältnisse der Ionen sind nach den approximativen Strukturangaben der Genannten später angegeben. Eine Erkenntnis allgemeinerer Bedeutung ist daraus zu entnehmen und wie folgt zu formulieren. Solche Komplexionen wie $[\text{AB}_3]'$, $[\text{AB}_4]''$ bilden in den Liganden B Anordnungen von Dreiecken oder dreieckartigen Begrenzungen räumlicher Tetraeder und haben damit innerhalb der ROYERSchen Toleranz analoge Anordnung wie die einfachen Gitterionen B des Wirtkristalls in jenen einionig besetzten Strukturebenen.

In einer vereinfachten strukturellen Auffassung können solche „Simultanebenen“ eine Verwachsung dokumentieren. Dynamisch betrachtet, kann man sich nun vorstellen, daß auf eine momentan als Kationenebene ausgebildete Grenzfläche ein solches fremdes, komplexes Anion mit seinen drei B oder dreien von vier B, also sehr bestimmter und „passender“ Stellung, so anlagert wie drei einzelne B als einfach weiterbauende Gitterbausteine des Wirts — neben und nacheinander in reiner Lösung (vgl. etwa eine entsprechende Einfügung der positiven Ionen in Abb. 4). Dies bedingte eine offenbar sehr feste Haftung, also mindestens im Mittel lange Verweilzeit, wenn nicht gar Einwachsung.

Auf derartige räumliche Beziehungen legte H. E. BUCKLEY besonderen Wert. In wenig abweichender Form finden wir so den ROYERSchen Ansatz in eine konkrete Arbeitshypothese gekleidet wieder. In zahlreichen Arbeiten hat BUCKLEY eine riesige Zahl allerdings durchaus qualitativer Serienversuche zur gegenseitigen Trachtbeeinflussung

anorganischer Salze (Sauerstoffsäuren) ausgeführt (46 ff.). Er versuchte, die vielfältig beobachteten kleinen und größeren trachtändernden Einflüsse sämtlich auf diese gleiche Formel zu bringen, in dem Sinne, daß derartige trigonale Konfigurationen der Liganden der Anionkomplexe analog beschaffene Strukturflächen als Wachstumsflächen aus gemischter Lösung förderten. Dies soll offenbar sogar auf die O-- der SO_3 -Gruppen der auch herangezogenen Azofarbstoffe ausgedehnt gedacht werden. Dieser Versuch scheint im allgemeinen wenig Widerhall gefunden zu haben, da er sichtlich an so vielen Stellen versagte, wie er in anderen das Richtige zu treffen schien. Versagen mußte er offenbar überall dort, wo keine dynamische Begründung in einer der vorher aufgezeigten Richtungen plausibel gemacht werden konnte. Wie aber diese wieder rein statische und noch nicht die Gesamtflächenstruktur erfassende Betrachtungsweise unzureichend war, mußte BUCKLEY selbst am Bariumnitrat z. B. erkennen, wo sie über das gegen die beiden Tetraeder $\{111\}$ und $\{1\bar{1}1\}$ verschiedene Verhalten eines Komplexes keine Rechenschaft geben konnte. Quantitativ verschiedener Einfluß innerhalb der Toleranz so gleich gebauter Anionkomplexe war auch nicht recht zu verstehen und mußte irgendwie mit dem Zentralion und seiner Wirkung in Zusammenhang gebracht werden. Es geschah dies nicht in einer befriedigenden, klaren Form. Angesichts beispielsweise der Struktur und Symmetrie der in ihrer Bedeutung schon gewürdigten Fläche $\{010\}$ bei K_2SO_4 schien eine Änderung notwendig; so sollten es doch auch nur O--Paare dieser Komplexe sein, die adsorptiv analoge Gitterionen vertreten. Wie eine zu schematische Anwendung zu geradezu irrigen Schlüssen führen konnte, glauben wir selbst am System $\text{KClO}_3\text{--KMnO}_4$ hinsichtlich der induzierten Fläche $\{011\}$ gezeigt zu haben. Unvorsichtig war besonders die Formulierung, daß es nur die schnell wachsenden Flächen seien, die leicht adsorbieren, während die Wachstumsflächen reiner Lösung wohl die arteigenen, nicht aber die fremden Bausteine annehmen. So war denn BUCKLEY am Ende einer Reihe von Arbeiten hinsichtlich einer allgemeinen Theorie selbst verhältnismäßig zurückhaltender Beurteilung über das Erreichte gewesen.

H. E. BUCKLEY (58) machte bei der Trachtbeeinflussung von KClO_4 durch organische Farbstoffe eine neue und eigenartige Beobachtung. Im ganzen betrachtet, wurden zwei Arten einer Beeinflussung ermittelt, die je von einer größeren Zahl von Farbstoffen qualitativ gleich, quantitativ verschieden, konzentrationsabhängig bewirkt werden; die eine bringt das Hervortreten der Form $\{011\}$, die andere das von $\{102\}$, so daß also entweder Prismen //a bzw. solche //b entstehen. Es sei als bemerkenswert gleich herausgestellt, daß die genannten Flächen von sehr ähnlichem strukturellem Bau sind. Es gibt nun eine Anzahl dieser Stoffe, die je nach der Kon-

zentration die eine oder die andere Trachtentwicklung hervorrufen, und zwar geht der Weg mit steigender Konzentration von der ersten mit (011) zur zweiten (102). BUCKLEY glaubt aussagen zu können, daß die Farbstoffe großen Moleküls bei allen Konzentrationen (102) induzieren, dagegen die von mittlerer Molekülgröße jene konzentrationsabhängige Beeinflussung zeigen. Nach wenig erfolgreicher Diskussion, bei der die Motive der verschiedenen Besetzungsdichte der Flächen und der Sauerstoffdreiecke der ClO_4 -Gruppe eine Rolle spielen, kann BUCKLEY als mögliche Erklärung angeben, daß es sich um die Assoziation der Farbstoffionen handeln könne. Nach allen Vorstellungen über die Konstitution assoziierter Komplexe erscheint uns dies nicht sehr glaubwürdig.

BUCKLEY interessierte sich hier mehr nur für die Tracht; die Angaben über Anfärbung oder Nichtanfärbung sind unvollständig. So kann nicht recht Stellung genommen werden. Nun geben Bemerkungen über die Flächenbeschaffenheit der induzierten Flächen (102) und (011) als Regel an, daß (102) eben und glänzend sei, (011) dagegen Krümmungen und „Mißbildung“ zeige. Legt man dies dahin aus, erstere für unangefärbt, nur die zweite für angefärbt zu halten, so wäre dieses Beispiel vielleicht mit dem früher genannten, dem eigenartigen Auftreten von (010) bei K_2SO_4 zusammenzubringen und auf der Grundlage unserer Theorie zu erklären.

Trachtänderungen können ohne Beseitigung des wirksamen Lösungsgenossen, allein durch Hinzufügung weiterer experimentell rückgängig gemacht werden. Man kann sich das so vorstellen, daß der zweite Lösungsgenosse ganz unabhängig auf seine Weise auf andere Flächenarten, etwa auf die „ursprünglichen, reinen“ gerade so einwirkt, daß die W.G.-Verhältnisse dadurch auf das alte Maß gebracht werden. H. E. BUCKLEY (57) beschrieb einen anderen Fall einer solchen Neutralisation, in dem die Wirkung anders aufgefaßt werden muß. Resorcinol vernichtet in bestimmter Konzentration den von Safranin Extra G auf K_2SO_4 ausgeübten Effekt. Diese Wirkung muß hier so verstanden werden, daß die Komplexe einer neu entstehenden Doppelverbindung der beiden genannten Lösungsgenossen den ersten binden und so für seine Wirkung auf die wachsende Oberfläche des Salzes unschädlich machen. (Ein exakter Beweis wurde allerdings bisher nicht geführt.) Demgegenüber wird z. B. Bismarckbraun, dessen Einwirkung auf K_2SO_4 etwa die gleiche wie die von Safranin ist, durch Resorcinol nicht darin geändert. Das Auftreten solcher gekoppelten Wirkungen steht nicht in Widerspruch zu unseren Auffassungen.

Die Beobachtungen von BUCKLEY (57), daß alle Farbstoffe mit einer (OH)-Gruppe in alkalischer Lösung (hinzugefügtes Alkali) unwirksam gemacht werden, müssen wir doch wohl so deuten, daß

jene Dipole, da sie ja mit den (OH) adsorptiv angeheftet werden, im Wettstreit mit den neuen isolierten (OH) unterliegen und verdrängt werden. Man kann in dieser experimentellen Tatsache geradezu einen guten Beweis für unsere Theorie sehen. — Ob der hemmende Einfluß, den Alkohol auf manche Trachtänderungen durch Lösungsgenossen, wie z. B. die der Alkalihalogenide durch Alkalien, Harnstoff usw. ausübt, nicht grundsätzlich ebenso zu erklären ist, dürfte durch zweckmäßig geleitete Experimente wohl leicht aufzuklären sein. SAYLOR (a. a. O.) sagte, daß Alkohol ganz allgemein die Adsorption von Anionen reduziere.

Ein für die Theorie sehr wertvolles Argument ist erst in neuester Zeit beachtet und als experimenteller Beweis gewertet. Es ist dies die Reziprozität des trachtändernden Effekts. BUCKLEY hat die Trachtänderungen anorganischer Salze daraufhin verglichen. Wir sahen dieses Argument bei ROYER wiederkehren, und schon etwas vorher hatte BUNN bei seinen interessanten Experimenten es besonders hervorgehoben und diesen Effekt der Ausgestaltung seiner theoretischen Vorstellungen zugrunde gelegt.

Im System $\text{NaCl} = \text{Harnstoff}$ fehlt dieser reziproke Effekt einer Trachtbeeinflussung des Harnstoffs durch NaCl als Lösungsgenossen. Dies ist aber erklärlich, weil hier die stark adsorbierenden Flächen gerade die die Tracht bereits selbst bestimmenden sind. Aus nur wässriger Lösung, ohne Alkoholbeimischung, erscheinen die Kristalle des Harnstoffs ohne die Flächen (111). In diesem Falle führt BUNN das selbst auf die Adsorption des Doppelsalzes auf (001) zurück.

In dem gleichen Zusammenhang fand BUNN den Gegensatz von schwacher Trachtbeeinflussung und Leichtigkeit orientierter Verwachsung im System $\text{KClO}_3 - \text{KMnO}_4$ (BUCKLEY (52)) überraschend. Er bildete sich die komplizierte Hilfsvorstellung von der Bildung mehr stabiler Mischkristalle, was weniger heftige Abstoßung im Sinne seines Zerfalls der Adsorptionsverbindung bedeutet. Das Irrige dieses Vorstellungskreises ist nach allem Ausgeführten nunmehr deutlich. BUNN bezieht sich dabei auch auf eine abwegige Erfahrung. Die scheinbare „Ausnahme“ ist aus der gleichen Ursache erklärt: Es sind die stabilen Wachstumsflächen der reinen Lösung selbst, die den Fremdstoff aufnehmen. Dasselbe war gegen gewisse Ansichten von BUCKLEY einzuwenden (vgl. S. 215).

Die Einwirkung von Harnstoff auf Salmiak und auf Ammoniumbromid geht dahin, die W.G. von [100] soweit abzubremsen, daß kompakte Würfelchen entstehen. Ob Harnstoff dabei eingelagert wird, scheint nicht sauber bestimmt, wird aber von BUNN angenommen (vgl. die Anm. S. 254). Jedenfalls ist experimentell die folgende Beziehung sichergestellt. Man kann regelmäßige Aufwachsungen von Harnstoff auf solchen Salmiakwürfelchen erhalten, doch wieder nicht in wässriger

Lösung, sondern nur in alkoholischer oder alkoholisch-benzolischer (1:1). Das Verwachsungsgesetz ist

$$(001)_H // (001)_S, [110]_H // [010]_S$$

in 2 Stellungen, gemäß nachfolgenden Strukturdaten:

$$a_S = 3,86 \text{ \AA}, d_{[110]_{Ha}} = 4,01 \text{ \AA}, \text{ d. h. } \angle d \sim 4 \text{ }^\circ.$$

Wichtig ist auch hier die reziproke Beobachtung, daß Kristalle von Harnstoff, gewachsen in zugleich fast an NH_4Cl gesättigter alkoholischer Lösung, je langsamer sie wachsen, desto mehr die (001)-Fläche gegenüber (110) als wichtige Fläche heraustreten lassen.

Für NH_4Br passen die entsprechenden Daten noch besser zu einander. Ganz erstaunlich prompt ist die Reaktion des Harnstoffs in seiner Tracht hierauf. Die unter den obigen Bedingungen hier gewachsenen Kristalle zeigen stark (001) und sind nach (001) plattige Prismen gegenüber der üblichen nach \bar{c} prismatisch-stengligen Tracht.

Für die Beobachtung eines reziproken Effekts wäre auch das Beispiel NaN_3O_3 —KJ wieder namhaft zu machen.

Ein weiteres sehr lehrreiches Beispiel verdanken wir der Anregung von C. W. BUNN (a. a. O.) nach den experimentellen Angaben von H. E. BUCKLEY (51). Bei einer Konzentration von 1:1 für die beteiligten Anionen waren danach aus $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ -haltiger Lösung gewachsene Kristalle von K_2SO_4 groß und dicktaflig nach der Basis, wobei sie eine gewisse Streckung nach der a-Achse beibehielten¹⁾. BUCKLEYS Erklärung war wieder die einer zeitweisen und so die W.G. hemmenden Adsorption der fremden Komplexe mit analogen Sauerstoffdreiecken an den entsprechenden Stellen der wachsenden Oberfläche gewesen.

Dieses Beispiel zeigt nun besonders augenfällig die Sachlage. Ohne sich des Begriffs namentlich zu bedienen, setzte auch BUNN bereits präzisierter in unserem Sinne die Vorstellung einer Anheftung von $(\text{S}_2\text{O}_6)^{2-}$ -Ionen aus der Lösung am K_2SO_4 -Kristall. Aber was BUCKLEYS gesamte Theorie unvollständig bleiben und auch das schon angedeutete Versagen in scheinbar gleichgelagerten Fällen nicht verstehen läßt, das gibt nun BUNN als einzig mögliche und richtige Begründung auch an: Es ist die Strukturanalogie bei den beiden K-Salzen der Schwefel- und der Dithionsäure, wie sie die nachfolgenden Zahlen zeigen, die Vorstellung der induzierenden K'-Simultan-ebenen, die den gedanklichen Abschluß bildet.

Kristallart	Ebene	Netz
K_2SO_4	(001), pseudo-hex.	$a \times b = 5,73 \times 10,00 \text{ \AA}^2$ mit gleichschenkligen Dreiecken mit den Längen 5,73 und 5,76 \AA .
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$	(0001), hexagonal	$a = 9,82 \text{ \AA}$ mit Dreiecken von 5,67 \AA .

¹⁾ Noch ausgesprochen dünntafligere Gebilde erzeugt in hoher Konzentration das Ion $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$. Entsprechende Überlegungen fehlen noch.

Diese Begründung auf strukturellem Boden, soll sie die Lösung enthalten und durchschlagend sein, muß nun auch die angedeutete Wirkungslosigkeit an sich analog gebauter Ionen umfassen.

Daß ein einfacher statischer Strukturvergleich ROYERScher Prägung, wie er von uns für die isomorphen Salze KClO_4 , KMnO_4 hinsichtlich des K_2SO_4 versucht wurde, nicht so schnell zum Ziele führt, ist leicht erkannt. Man hat die folgenden Gitterdaten, die innerhalb der üblichen Toleranz immer noch genügend verwandte polymere Netze liefern:

$$\begin{array}{l} \text{K}_2\text{SO}_4 : b_0 \times a_0 = 10,00 \times 5,73 \text{ \AA}^2 \\ \text{KClO}_4 : a_0 \times b_0 = 8,85 \times 5,66 \text{ \AA}^2 \\ \text{KMnO}_4 : a_0 \times b_0 = 9,09 \times 5,72 \text{ \AA}^2 \end{array}$$

Dennoch bleibt also eine Wirkung aus. Ein Verständnis entwickelt sich offenbar auch hier erst durch ein eingehenderes Studium der feineren Elemente der Struktur auf dynamischer Grundlage. Um den Nachweis dieser Notwendigkeit bemühten wir uns gerade erfolgreich in (II, 149) und in Teil II, Abschnitt D 6. Hier ist ein neuer Einzelfall als direkter Beweis gegeben.

Grob kann man sagen: Es macht sich offenbar die Wertigkeit der Anionkomplexe (angesichts des gleichen Kations) bemerkbar, wodurch die feinere Anordnung der K⁺ in der Grenzebene, ferner die der Anionen nach Zahl und Anordnung in der \mathcal{A} -Schicht die statisch scheinbar vorhandene Harmonie vernichtet. Man kann das schon erkennen beim genaueren Vergleich der Abb. 24, Teil II (Strukturbild von (001) des Typus ABX_4) mit der der K_2SO_4 -Struktur (Abb. 59) im Strukturbericht II, 87. Einzelheiten der weiteren Überlegungen können des Raumes wegen hier vorläufig nicht gebracht werden.

Auch den ihm merkwürdig erscheinenden Fall der Fläche (001) bei K_2CrO_4 in ihrem Verhalten gegen anorganische Ionen als Lösungsgenossen hätte H. E. BUCKLEY (53) durch das gleiche Verfahren auf struktureller Grundlage einer Klärung zuführen sollen.

Wie wenig erfolgreich die statische Betrachtungsweise ist, mußten auch K. CHUDOBA und H. BEHMENBURG (68) erkennen. Sie leiteten Zusammenhänge zwischen Morphologie und Struktur von Kaliumsulfat ab, unter Anlehnung an die NIGGLISCHE statistisch-morphologische Methode der Trichterfassung. Doch gelang es eben nicht, die „Bedingtheit einzelner morphologischer Erscheinungsformen ... allein durch die Beziehung zu gittergeometrischen ... Faktoren“ zu ermitteln und also ursächlich die praktischen Ergebnisse zu deuten, die H. BEHMENBURG (16) an diesem Salz mit einer Anzahl anorganischer Lösungsgenossen (K⁺-Salze der verschiedensten Anionen) erzielte und mittels Trachtmessungsmethoden etwas besser quantitativ festzulegen versuchte.

Daß bei diesen leicht löslichen typischen Ionengittern von niedriger Symmetrie „das Zurücktreten der im Elementarbereich resultierenden Zonenrichtungen, die durch Verbindung des Koordinatennullpunktes mit den elementar unabhängigen, identischen Massenpunkten entstehen, gegenüber anderen Zonen festgestellt“ wurde, erscheint uns ganz selbstverständlich, so bedeutsam nach wie vor grundsätzlich die Rolle der Zonen bleibt. Man vergleiche hierüber nur nochmals unsere Ergebnisse in Teil II, D 6 b und in (II, 149) am System $\text{KClO}_3\text{—KMnO}_4$.

Lange bekannt ist, daß Natriumchlorat NaClO_3 aus Na_2SO_4 -haltigen Lösungen statt in Würfeln in tetraedrischen Kristallen auswächst. In neuerer Zeit hat sich F. GRIESING (143) mit diesem System beschäftigt, ohne eine Lösung für den kausalen Zusammenhang zu finden. H. E. BUCKLEY (47) entwickelte an ihm zuerst seine oben auseinandergesetzte Vorstellung der Sauerstoffdreiecke der wirksamen Anionkomplexe, wobei er hier mit der des Ions $(\text{SO}_4)''$ auch noch die anderer Ionen wie $(\text{SeO}_4)''$, $(\text{CrO}_4)''$, $(\text{ClO}_4)'$ usw. verglich. Während GRIESING innerhalb der analytischen Möglichkeiten nichts von einem Einbau des Ions $(\text{SO}_4)''$ im NaClO_3 nachzuweisen vermochte, fand BUCKLEY angeblich 1 (SO_4) auf 617 (ClO_3) bzw. 1 (S_2O_3) auf 614 (ClO_3) , was auf etwa $\frac{1}{30}$ der Anfangskonzentration der angewendeten Mischlösungen hinauskommt. Man hat aber keine Gewißheit, ob die Kristalle nicht Einschlüsse besaßen, die das Analysenergebnis fälschen. Gewiß ist die Übereinstimmung der Verhältniszahlen recht auffällig und hinsichtlich einer Theorie von Einbau verführerisch.

Heute würden wir zunächst einmal die strukturellen Vorbedingungen für eine „Synkristallisation“ in der angedeuteten Weise untersuchen.

Von großem Interesse ist, wie hier angeschlossen sei, die Erfahrung von G. PATSCHEKE und C. TANNE (286), daß aus flüssigem Ammoniak Kochsalz in Oktaedern kristallisiert. Wahrscheinlich liegt auch hier die Lösung darin, daß es kristallisierte Doppelverbindungen von NaCl und NH_3 gibt. Die Tracht des im flüssigen Ammoniak viel weniger löslichen KCl wird nicht beeinträchtigt; dieses bildet auch keine Doppelverbindungen. Je mehr NaCl -Lösungen in Ammoniak zugleich KCl oder NH_4Cl als Lösungsgenossen enthalten, um so mehr tritt auch der Würfel an den oktaedrischen Kristallen des NaCl noch auf.

Daß trachtändernde Einflüsse u. U. recht verwickelt und nicht von so einfachem Gang sind wie bei NaCl -Harnstoff, zeigen z. B. Angaben von K. SPANGENBERG (I, 90) über einige Untersuchungen von W. BUTZLAFF über das Wachstum von K—Al -Alaun in boraxhaltigen Lösungen. Obwohl Borax in hoher Konzentration schließlich würfliche

Kristalltracht bedingt, wurden doch bei Zusatz geringer Mengen zunächst noch weitere Verlangsamungen der relativen W.G. der (111)-Flächen, verglichen mit den Verhältnissen in reiner Lösung, ermessen. Die Lösungen reagierten anfangs aber auch noch sauer, erst allmählich mit steigendem Boraxzusatz alkalisch. Die genaue Ursache der Komplikationen, die nur in komplizierten Gleichgewichten zwischen verschiedenen neugebildeten Molekülkomplexen bzw. Ionen je nach der Konzentration der beiden Stoffe gesehen werden kann, ist auch hier noch unbekannt.

Vornehmlich für den K—Al-Alaun aus der Gruppe der gut kristallisierenden Stoffe und für Wachstumsexperimente seit langem bevorzugten Körper liegen nun schon eine größere Zahl guter Meßreihen für verschiedenste Lösungen vor. Dennoch sind leider für weitergehende Folgerungen auch hier die Verhältnisse wegen der komplexen chemischen Vorgänge, die in solchen Lösungen Platz greifen, wie z. B. aus den bekannten, oft eintretenden Trübungen durch Ausscheidung irgendwelcher basischer Salze hervorgeht, zu unübersichtlich, undefiniert und nicht reproduzierbar; insbesondere besteht keine Klarheit über die nun tatsächlich wirksamen Lösungsgenossen, über davon abhängige Übersättigungszustände usw. P. ZEMJATSCHENSKY (431) arbeitete auch viel mit ihnen. So richtig im einzelnen viele seiner Beobachtungen sein mögen, so verfehlt war dennoch wiederum die Verallgemeinerung, daß Lösungsgenossen bei einer Trachtänderung auf die betroffene Kristallart chemisch einwirken müßten.

8. Verschiedene Vorstellungen von Bau und „Mischungsmechanismus“ anomaler Mischkristalle

Wir hatten zwei Dinge miteinander verknüpft und sahen darin einen Fortschritt zur Aufhellung ursächlicher Zusammenhänge: die Erkenntnis von Strukturbeziehungen zwischen Wirtgitter und Gastkomponente — es war dies die zweidimensionale Struktur analogie, die zuerst deutlich an der Vorstufe der regelmäßigen Verwachsungen erkannt war — und die Wachstumskinetik der Grenzflächen des Wirtkristalls auf der Grundlage der energetischen Wachstumstheorie.

Es hatte sich dabei gezeigt, daß eine ganze Reihe von Typen abgeleitet werden können, für die erprobte Beispiele angebar sind. Es war vor allem zu erkennen, wie manche von ihnen erscheinungsmäßig sehr in die Nähe der eigentlichen Mischkristalle rücken und von ihnen offenbar schwer nach ihren Eigenschaften zu unterscheiden sein werden.

Wenn in der polymeren Isomorphie V. M. GOLDSCHMIDTS ganzzahlige Multipla von Elementarzellen verschiedener Verbindungen verglichen werden müssen, um ihre Analogie zu erkennen, so mag

dies für die wachstumskinetische Betrachtung noch mehr als bei dem GRIMMSchen Typus zu der Frage berechtigen, ob aus solchen Komponenten unstöchiometrisch zusammengesetzte Kristallisationen nicht schon jenseits der Grenze dessen stehen, was man sich unter einer Mischkristallhomogenität vorstellt. Sehr nahe liegt die Annahme, daß sie aus dreidimensionalen Mikroblöckchen entsprechend aufgebaut sind. Schwankungserscheinungen, die zu einer unregelmäßigen Vergrößerung hinsichtlich der Verteilung führen, bringen solche Gebilde leicht in das Gebiet typischer anomaler Mischkristalle. Vergrößerungen bis ins sichtbare Gebiet hinein ergeben die in solchen Systemen nicht unbekannten innigen orientierten Durchwachsungen, von denen beispielsweise im eigentlich mineralogischen Kapitel der Anwendungen noch die Rede sein mag.

Im Grunde die gleiche Zwischenlösung glaubten andere für gewisse Einzelfälle eines „mischkristallartigen“ Einbaus vorschlagen zu können. So hatten M. MEHMEL u. W. NESPITAL (253) beim Vergleich der Strukturen von KCl und des hydratischen Doppelsalzes $(\text{KPbCl}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erkannt, daß in zwei einionig besetzten Strukturebenen eine Analogie vorliegt mit der mehr oder weniger dichten gleichartigen Anordnung der großen Anionen Cl^- . Im Sylvin ist es (111), im Doppelsalz sind es die zwei Ebenenstellungen (323) und $(\bar{1}21)$, die auch zueinander fast unter dem Winkel der Oktaederflächen des KCl geneigt sind. Es wurde daraus, um die völlige Homogenität des Mischmaterials zu deuten, die Vorstellung abgeleitet, daß Verwachsung von Gitterblöcken molekularer Dimensionen beider Substanzen nach beiden Ebenensystemen erfolge (vgl. zur Begründung dieser Deutung auch unten). Die Abbildung 7 vermittelt schematisch diese Vorstellung.

Ein wenig abweichendes, hinsichtlich der gittermäßigen Verknüpfung der beteiligten Bausteine aber eingehenderes Modell entwarf E. GRÜNER (145) vom Aufbau der Eisensalmiak, nachdem er gegenüber A. NEUHAUS (268) durch neue Experimente, sonderlich tensimetrischen Hydratabbau sichergestellt glaubt, daß die eingebaute Gastkomponente $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ sei, in dem Sinne, daß in statistischer Verteilung im Verlaufe des Wachstumsprozesses die Chloroferriat-

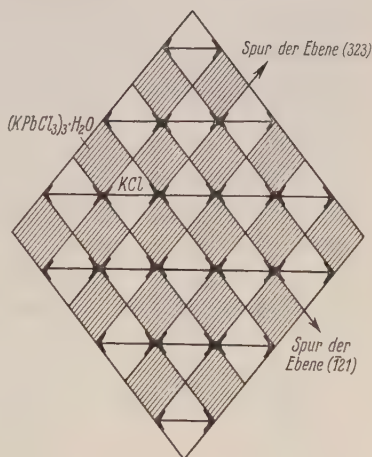


Abb. 7. Verwachsung von Wirt- und Gastkomponente nach molekularen Gitterblöcken „im Falle zweier gleichberechtigter Simultanebenen“ im System $\text{KCl}-\text{PbCl}_2$, schematisch (nach MEHMEL-NESPITAL).

komplexe gebildet werden. Da bis 14 % FeCl_3 erfahrungsgemäß aufgenommen werden können, kommt, rein statistisch, ein solches Molekül auf den Raum von etwa 12 Molekülen NH_4Cl . GRUNER sah zwei Möglichkeiten, der Forderung zu genügen, daß ein Anteil $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (als Differenz von $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ und $2\text{NH}_4\text{Cl}$) so eingebaut wird, daß bei Abbau leicht jener Komplex $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ entsteht, sofern man seine sofortige Bildung bei der Einlagerung nicht von vornherein annehmen will. „Es wird dabei gedacht, daß Teile der Elementarzelle des NH_4Cl nunmehr gleichzeitig Bestandteil des an den betreffenden Stellen entstandenen Komplexes sind.“ Das erste ist eine „Eindrängelung“, wie sie schematisch nach GRUNER in der Abb. 8 dargestellt ist. Ein zweiter Weg soll der isomorphe Ersatz von Fe^{+++} für $(\text{NH}_4)^+$ sein, womit der von $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}'$ gekoppelt zu denken ist. GRUNER ist sich des großen Unterschiedes im Raumbedarf der Ionen durchaus bewußt: die Wahl von 6 Ecken der Zelle als dem Komplex zugehöriger Liganden ist dabei aber durchaus willkürlich und unbegründet. Dennoch wird dieser zweiten Möglichkeit der Vorzug gegeben, doch anerkannt, daß beide nebeneinander vorkommen möchten. Der Charakter der Kristalle als recht überstürzter und durch die Neigung zur Komplexbildung mit „Fehlern“ behafteter Gebilde wie auch die bekannte Unreproduzierbarkeit von Kristallisationsergebnissen, selbst bei definierten Bedingungen, sprächen dafür.

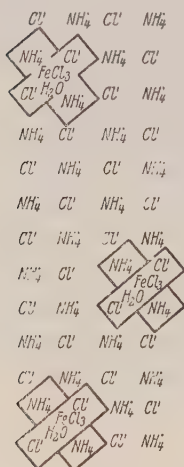


Abb. 8. „Eindrängelung“ eines fremden Halogenokomplexes in das Salmiakgitter (schematisch, nach GRUNER).

Diese raumchemischen Bilder und Betrachtungen sind uns so schlechthin zu schematisch, zu statisch. Legt man wachstumskinetische Ansätze zugrunde, so muß man solche Lösungen als unbefriedigend empfinden.

MEHMEL und NESPITAL suchten, geleitet von nicht ganz richtigen Homogenitätsvorstellungen, eine Zwischenlösung von Mischkristall und dem typischen anomalen Mischkristall alter Schule. Der Vorschlag von GRUNER stellt die Eisensalmiakke typenmäßig eigentlich schon ganz zu den Mischkristallen, gemäß der neueren kristallchemischen Nomenklatur. Angesichts der übrigen kristallographischen Befunde ist dies wiederum sehr bedenklich.

Die Behauptung von MEHMEL-NESPITAL, daß, sofern nur eine einzige Ebene als Einwachsungsebene vorhanden wäre, ein normaler „Schichtkristall“ entstände und dieser im Radiogramm entgegen dem Befund von KÄDING (195) bleihaltige und bleifreie Schichten

und somit keine Homogenität zeigen müßte, kann nicht unwidersprochen bleiben. Man braucht nur an den Begriff der diluten Färbung zu erinnern. Auch eine Blockstruktur von molekularer Größenordnung muß genau so wie eine Einwachsung von Komplexen kolloidaler Größenordnung nach einem Schichtsystem homogen erscheinende Radiogramme liefern. Es ist aber nicht zu verkennen, daß die Verwandtschaft zweier Strukturen nach mehreren Ebenensystemen wie in dem vorliegenden Beispiel auch eine Verwachsung nach ihnen möglich macht. Wir denken dabei viel mehr an den auch seitlich dann leichter ordnungsmäßig erfolgenden Einbau der einzelnen eingewachsenen „Kriställchen“ der Gastkomponente. Es dürfte diese Wachstumserleichterung auch spannungsniedrigend wirken.

MEHMEL und NESPITAL wiesen als begründend für den mehr mischkristallartig vorgestellten Aufbau nach dreidimensionalen Gitterblöcken noch auf Folgendes hin. Mischkristallisationen mit bis zu einem Gehalt von 1% Pb zeigten ihnen keinerlei Doppelbrechung. Dieser Schluß ist keineswegs zwingend. — Die Optik des triklinen Doppelsalzes ist zwar nicht näher untersucht. Aber in der Tat ist wohl eine geringe Eigendoppelbrechung bei ihm nicht sehr wahrscheinlich.

Hiervon abgesehen, scheint uns umgekehrt der folgende Schluß plausibel und einwandfreier. Man betrachte die Verhältnisse nur wachstumskinetisch. Die Anionkomplexe, mögen sie nun molekulardispers verteilt sein oder, was mit steigender Pb-Konzentration eher der Fall sein kann, Kriställchen kolloider Dimensionen im Wirt bilden, sind an jedem (111)-Flächenelement des Sylvins in zwei Stellungen zunächst, diese dann noch symmetrisch vervielfältigt, anlagerungsfähig, wie es der Analogie zweier Strukturflächen des Doppelsalzes zum Oktaeder des Wirts entspricht. Dies ergibt dann praktisch eine Unordnung räumlicher Lagerung, die im Sinne der BECKENKAMP-SPANGENBERGSchen Vorstellung (Teil I, S. 164) gerade für Isotropie verantwortlich gemacht werden kann. Die oben genannte Spannungserniedrigung durch die Leichtigkeit der Einwachsung wirkt optisch im gleichen Sinne.

Man soll sich auch durch noch auffälligere Verhältnisse nicht täuschen lassen. Hatte A. NEUHAUS (l. c.) einerseits auf Grund von optischen Studien an der Salmiakgruppe den Schluß gezogen, daß es sich bei diesen Kristallisationen nicht um eine einfache Spannungsdoppelbrechung isomorpher Mischkristalle, sondern um die Eigendoppelbrechung einer selbständigen Gastkomponente handeln müsse, so hatte er doch andererseits auch auf an Mischkristallverhältnisse erinnernde, sehr auffällige Volumenbeziehungen zwischen NH_4Cl und den wahrscheinlich eingebauten Kristallarten (einschl. des von GRUNER, nicht von ihm ange-

nommenen Eisen-Doppelsalzes!) aufmerksam machen müssen. Beide stehen nämlich in bemerkenswert ganzzahligen Verhältnissen zueinander — maximale Abweichung 0,5 %. Wiewohl über das Wie nichts ausgesagt werden konnte, wurden diese Beziehungen doch als wesentlich für den Mischungsmechanismus angesehen und möglicherweise als Ausdruck einer abnormen Strukturanalogie auch in der dritten Dimension gewertet. Die Vorteile im Sinne des S. 214 behandelten Überwachungsproblems liegen hier wie bei MEHMELs Beispiel auf der Hand!¹⁾

In dieser Hinsicht läßt sich bemerkenswerterweise für die anormale Mischkristallbildung im System $KCl - PbCl_2$ folgendes ausrechnen: Es haben

$$KCl \quad MV = 37,49$$

das Doppelsalz $MV = 262,45$ (gemäß den Angaben von MEHMEL-NESPITAL).

Letzterer Wert ist fast genau das Siebenfache des ersten!²⁾

Auf die spezielleren, von A. NEUHAUS (a. a. O.) entwickelten Vorstellungen über den Mischungsmechanismus sind wir früher schon eingegangen.

P. GAUBERT hatte auf der Grundlage seiner Experimentaluntersuchungen (vgl. 131) seit längerem eine Zweiteilung der diluten Kristallfärbungen vertreten. Die beiden Gruppen bezeichnete er nicht ganz glücklich als „cristaux mixtes“ und „solutions solides“. Die ersten sind nach ihm wirkliche Zweiphasensysteme; die „syn-cristallisation“ auf Grund vorhandener Strukturanalogie soll nur dann stattfinden, wenn die Mutterlange an beiden Komponenten gesättigt ist. In die „solutions solides“ soll der Farbstoff stets eintreten können; der Zustand entspricht anscheinend dem adsorptiven Einbau molekulardisperser Verteilung.

¹⁾ Zusatz während der Korrektur. Nach Fertigstellung der Abhandlung erschien eine neue Arbeit von A. NEUHAUS (Z. Krist. A **97**, 28; 1937). Auf die wichtigen neuen Gesichtspunkte sowie die neuen Einzelergebnisse zur anomalen Mischkristallbildung in der Salmiakgruppe (vgl. auch Kap. 9) konnte leider nicht mehr eingegangen werden. Kurze und andeutende Zusätze würden dem Inhalt nicht gerecht werden können.

²⁾ Zusatz während der Korrektur. Derartige Volumenbeziehungen scheinen angesichts der kristallchemischen Verwandtschaft von Wirt- und Gastkomponente gleichen Bindungszustandes nicht so übermäßig verwunderlich. Hat man es doch mit analogen „Gitterträgerpackungen“ zu tun, in die untereinander im Radius sehr ähnliche und dem Anion selbst bis auf 26 % genäherte große Kationen eingebaut sind. Überschlägige Rechnungen zeigten, daß man beispielsweise aus dem Doppelsalz (nach den Daten von MEHMEL-NESPITAL) einen pseudooktaedrischen Strukturblock $\{323\} \cdot \{121\}$ heraus schneiden kann, dessen Inhalt dicht gepackter Ionenkugeln zu dem eines ebensolchen oktaedrischen von KCl sich verhält wie 2:16. Dieser Wert kommt immerhin dem oben gegebenen 1:7 so nahe, um zu zeigen, daß in dieser Richtung die Lösung zu suchen ist.

Ein wesentliches Erkennungsmerkmal war für GAUBERT der optische Befund. Bei den erstgenannten sind Doppelbrechung und Pleochroismus unabhängig vom Wirt und gleich den Eigenschaften der färbenden Gastkomponente; diese ist demnach kristallisiert eingebaut. Es sind dies also typische anomale Mischkristalle unserer Auffassung und Bezeichnungsweise. Das klassische Beispiel war Bleinitrat-Methylenblau. In den „solutions solides“ bestimmt das optische Bezugsellipsoid des Wirts das Verhalten der Kristalle. Hier gilt die Regel von BABINET (S. 359), aber anscheinend nicht ausschließlich. Der Farbstoff ist offenbar nicht „kristallisiert“ eingelagert.

K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) bezweifelten, ob sich eine derartige Aufteilung aufrechterhalten lasse. Beobachtungen GAUBERTS selbst an Kristallisationen aus gemischter Schmelze schienen ein merkwürdiges zwiefaches Verhalten verschiedener Anwachs-pyramiden der gleichen Wirtkristalle aufzudecken.

Vor allem blieb, wie auch die Kritik der Genannten erkennen ließ, unerklärt, wieso dann auch die Farbstoffaufnahme in den „solutions solides“ selektiv ist. GAUBERT gab auch keine Deutung des Bildungsmechanismus für diese zweite Gruppe, so wie er es am Beispiel des Bleinitrats für die erste geschildert hatte.

Auf Grund unserer bisherigen Darlegungen können heute die sich an GAUBERTS noch nicht vollständigen Deutungsversuch knüpfenden Fragen ohne neue umfangreiche und systematische Untersuchungen wie folgt beantwortet werden:

Die „cristaux mixtes“ sind keine Mischkristalle, sondern stellen, wie es auch GAUBERT auffaßte, den klassischen Typus der anomalen Mischkristalle dar. In der Tat können sie sich nur bilden, wenn die Mutterlauge auch an dem Fremdstoff gesättigt ist. Die Farbstoffaufnahme ist strukturbedingt und selektiv. — GAUBERTS „solutions solides“ sind eine Gruppe, die, noch nicht in jedem Einzelfall richtig erkannt, Ungleichartiges enthält. Teilweise sind sie von der ersten Gruppe nur graduell verschieden und zeigen nur den feindispersen Verteilungszustand für Mutterlaugekonzentrationen unter Sättigung am Fremdstoff. Andere zeigen offenbar eine strukturgleichgültige Einschließung von Farbstoff: die Optik solcher Gebilde ist naturgemäß vom Wirt bestimmt. Daß auch hier zuweilen eine gewisse Selektivität nach Anwachs-pyramiden vorliegen kann, wurde schon begründet. Widerspruchsvolle Angaben in einigen Systemen scheinen darauf zurückführbar, daß nebeneinander strukturbedingte und strukturgleichgültige Adsorption vorkommen. Möglichkeiten hierfür, schon in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen, wurden in Einzelheiten schon im Kapitel 7 erörtert. Bedenken wir schließlich auch den sehr komplexen Zustand der Farbstofflösungen, auch je

nach der Vorgeschichte, über den zu Zeiten der GAUBERTSchen Experimente noch nichts Sicheres bekannt war.

A. SMEKAL hat noch 1933 (in 12*) bei einer kurzen Überschau von Fremdstoffeinschließung in wachsende Kristalle, abgesehen von Mischkristallbildung, den Typus der anomalen Mischkristalle fast ganz außer Betracht gelassen und die molekulardisperse Einlagerungsform behandelt, die man nach BALAREW auch als „innere Adsorption“ bezeichnen könne. Entsprechend fallen manche der in Anmerkungen herangezogenen Beispiele in Wahrheit hierunter; ebenso ist das Trachtproblem dadurch in eine schiefe Betrachtung geraten. Eine Unterteilung nach Fällen geschieht dabei im Grunde nach der relativen Konzentration des Fremdstoffs unter der nicht allgemein zutreffenden Voraussetzung, daß die eingebaute Menge mit der im Bildungsmedium ansteigt, und der davon als abhängig angesehenen weiteren Entwicklung der Anlagerung und der Oberflächenblockierung usw. In einer wenig späteren wichtigen Arbeit (350) wird dann schon zwischen „mischkristallartigem“ und „adsorptivem“ Einbau für den molekulardispersen Verteilungszustand begrifflich unterschieden. Die Besprechung von Einzelheiten herangezogener Beispiele läßt erkennen, daß dabei allerdings unter dem zweiten fast ausschließlich anomale Mischkristalle verstanden werden. Es wird dabei zu Unrecht die wichtige Unterscheidung zwischen einer strukturbedingten und einer strukturgleichgültigen Adsorption ganz beiseite gelassen. Die chemische Typenbegründung von O. HAHN (149, II 42) wurde aber als unzulänglich angesehen¹⁾ (vgl. in D 2).

9. Einige Beispiele

Es seien zur Vertiefung der Vorstellungen noch einige Beispiele aus dem Bereich verschiedener Bindungszustände vorgeführt. Kleine Wiederholungen lassen sich da nicht immer vermeiden. Wir wollen uns dabei beschränken auf künstliche Kristallarten und die Mineralien hier ganz beiseite lassen. — Es wurde vorausgesagt, daß eigentlich nur wenige Fälle als ganz exakte Beweise für die entwickelte Theorie der anomalen Mischkristalle anzusehen sind. Überwiegend ist man auch dort, wo man aus geringer struktureller Kenntnis oder aus einigen experimentellen Ergebnissen oder aus einigen Eigenschaftsäußerungen Hinweise auf einen derartigen Aufbau hat, doch auf Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen und Analogieschlüsse angewiesen. Des allgemeineren Interesses halber mögen auch einige Fälle erwähnt werden, wo nur wenige auf ähnliche Zusammenhänge hinweist.

¹⁾ Auf die Bedeutung für die Erkenntnis optischer Eigenschaften, je nach Einbauart des Fremdstoffs, kommen wir in Abschnitt C 6 zurück; dort ist auch weitere Gelegenheit zu kritischer Auseinandersetzung.

1. Wir beginnen mit heteropolaren Wirtgittern und ebensolcher Gastkomponente.

Die allgemeinen Gründe, die im System $\text{KClO}_3 - \text{KMnO}_4$ die rot angefärbten KClO_3 -Kristalle nicht als echte, sondern anomale Mischkristalle auffassen lassen, sind bereits früher dargelegt. Es wurde gesagt, daß makroskopische regelmäßige Verwachsungen beider Komponenten sich leicht herstellen lassen, ebenso Zwischenglieder mikroskopischer Größenordnung, und daß die homogen gefärbten Gebilde sich widerspruchslos auf jene zurückführen lassen. Besonders interessant ist das Verwachsungsgesetz

$(110)_{\text{Ch}} \quad (210)_{\text{Pm}}, [1\bar{1}0]_{\text{Ch}} \quad [\bar{2}41]_{\text{Pm}}$, wofür aber makrokristallographisch (statisch) erlaubt ist zu setzen: $[001]_{\text{Ch}} // [001]_{\text{Pm}}$

Die zugrunde liegenden Strukturdaten (vgl. auch die Abbildungen 9, 10 auf nächster Seite) sind

KClO_3	KMnO_4
$2a_o = 2 \times 4,65 \text{ \AA} = 9,30 \text{ \AA}$	$a'_o = 9,09 \text{ \AA}$
$b_o = 5,58 \text{ „}$	$b'_o = 5,72 \text{ „}$
$d_{[\bar{1}10]} = 7,265 \text{ „}$	$d_{[\bar{2}41]} = 7,43 \text{ „}$
$c_o = 7,085 \text{ „}$	$c'_o = 7,41 \text{ „}$

Eine röntgenographische Untersuchung der Mischkristallisationen erfolgte bisher noch nicht.

Es sind hier die stabilen Wachstumsflächen der reinen Lösung selbst, die auf Grund ihrer strukturellen Beschaffenheit die Keimwirkungskatalyse auszuüben befähigt sind. Die Reziprozität des Effekts ist auch experimentell sicher gestellt. Andeutungen von Sanduhrbau sind vorhanden; es konnte auch strukturell begründet werden, daß z. B. (011) als keiminduzierend ungeeignet ist (vgl. die Kritik anderer Ansichten S. 270). Jene wirkenden Grenzflächen sind nun, strukturell betrachtet, schwach deformierte, wellige Kation-Anion-Ebenen, „quasi-vollständige“, wie sie in der Theorie noch keine Bearbeitung erfuhren, für die sich jedoch qualitativ die Grenzflächenvorgänge ableiten ließen. Als bestimmendes Element der Katalyse wurden die der Richtung nach schon genannten Ionenkettensysteme $+-+-+ \dots$ erkannt; sie sind zickzackförmig gebaut, die Richtung der kürzesten Verbindung $\text{Kt}' - \text{An}'$ ist irrational. Maschengesetzmäßigkeiten im Sinne der statischen Theorie sind im zweiten Fall nicht vorhanden.

Dieser besonders lehrreiche Fall sei noch einer weiteren Betrachtung unterworfen (Abb. 9, 10). Bei sicherer Untersättigung der Mutterlauge an KMnO_4 kann der Einbau des Fremdions in KClO_3 nur ionendispers sein. Das Ion $(\text{MnO}_4)'$ nimmt dann den Platz eines quasi gleichräumigen Ions $(\text{ClO}_3)'$ ein. Es findet immer neben sich ein K' des Gitters. Der nächste Nachbar dieser Art gehört immer mit ihm

zusammen den genannten Ionenkettenrichtungen an und kann vorstellungsmäßig mit ihm zu einem molekularen „Faden“ vereinigt gedacht werden. Unzählige solcher Fäden laufen im Mischgebilde so

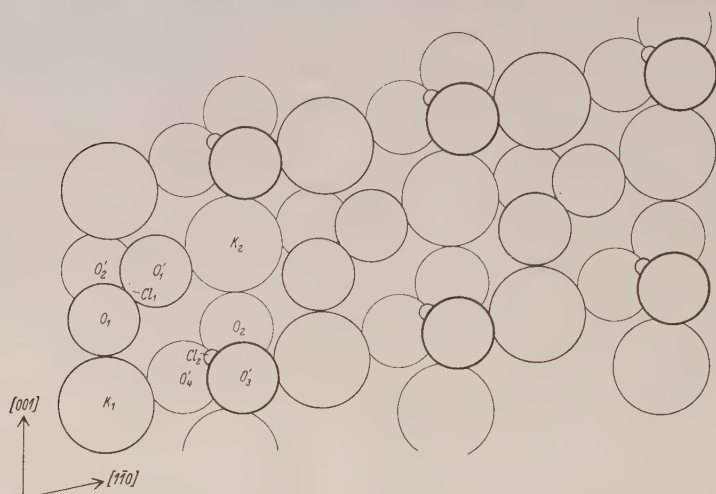


Abb. 9. Struktur einer Spaltgrenzfläche (110) von KClO_3 (gezeichnet ist eine Schicht von der Dicke $q=1$).

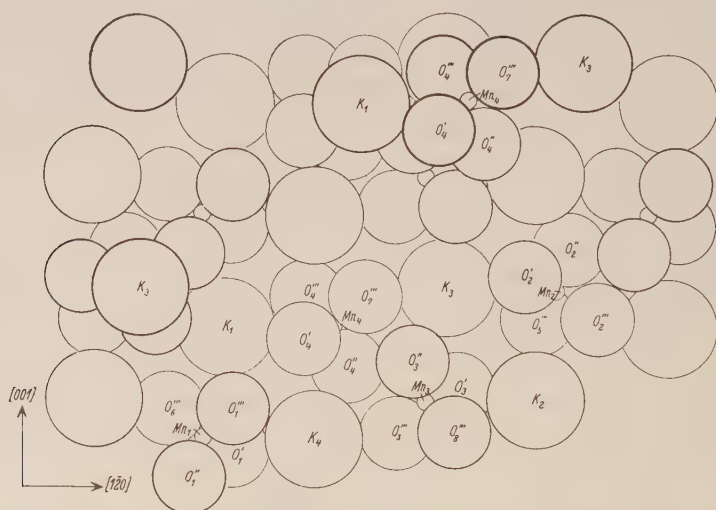


Abb. 10. Struktur einer Spaltgrenzfläche ($\bar{2}10$) von KMnO_4 (zu vergleichen mit (110) von KClO_3).

einander parallel. Es mag sich dies, da es ja einer gleichförmigen, streng gerichteten Verzerrung der Elektronenstruktur der eingebauten Fremdionen gleichkommt, für gewisse physikalische Eigenschaften

der Kristalle charakteristisch auswirken! — Die Analyse der Feinstruktur der Grenzflächen und die daraus abgeleitete der Grenzflächenvorgänge ließ erkennen, daß bei lokaler Übersättigung diese Fäden auch maßgebend für die Keimbildung sind (eindimensionale Keimbildung und Strukturanalogie).

Ein vielseitig interessierendes und in seinen Folgerungen weitreichendes Beispiel ist die Aufnahme von Blei durch Alkalihalogenide, besonders KCl, die zuerst einerseits durch die Herstellung entsprechender Phosphore in der Arbeitsgemeinschaft von R. W. POHL (vgl. C6b), andererseits durch das Auffinden von Blei in den deutschen Kalisalzlagern durch O. HAHN (150) angezeigt war. O. HAHN ließ weiter das radioaktive Isotop ThB aus Lösungen in Spuren in wachsende Kristalle der Halogenide eingehen und erhielt in den von ihnen erzeugten Radiographien homogene Schwärzungen (I, 42).

Es wurde daher anfangs allgemein an ein „mischkristallartiges“ Eingehen von Bleichlorid in die Alkalihalogenide gedacht ¹⁾. Aus kristallchemischen Gründen war dies von vornherein sehr unwahrscheinlich, für sehr geringe Mengen Blei ein einfach „adsorptiver“, ionendisperser Einbau als möglich zuzubilligen ²⁾. Schon 1932 (I, 87)³⁾ hielt ich die Erscheinung für anomale Mischkristallbildung, ein Standpunkt, den schließlich auch die Schule HAHN angenommen hat, und untersuchte die strukturellen Möglichkeiten für das Bleichlorid selbst. Gittermäßig sind hier die Vorbedingungen gegeben; die Daten für $PbCl_2$ liegen zudem in bezug auf die von NaCl und KCl so, daß die entsprechenden Ergebnisse von O. HAHN und Mitarbeitern über das relativ günstigere Verhalten des KCl hinsichtlich einer Bleiaufnahme gegenüber NaCl im Sinne der Toleranzregel damit in Einklang wären. Dabei war von mir die Wachstumsfläche (100) als Aufwachs- und Einlagerungsebene angenommen, weil (bei so geringen Spuren) noch keine Trachtänderung beobachtet ist; im Kapitel 6 behandelten wir auch die Ansätze von L. ROYER (317), der sich nur mit (111) beschäftigte ⁴⁾.

¹⁾ Wenn W. METAG (255) und J. KÖHLER (205) schreiben, daß bei geringen Gehalten $PbCl_2$ „Mischkristallbildung nachgewiesen“ sei, so ist das nach dem Weiteren nicht richtig.

²⁾ Mit Stellenersatz für das Gitterion K^+ von ziemlich ähnlichem Radius und Lückenbildung im Anionenteilgitter zwecks Valenzausgleichs.

³⁾ Aus dem kurzen Vortragsreferat ging das in den Einzelheiten nicht hervor und blieb daher unbeachtet.

⁴⁾ Die Radiographien HAHNS zeigen bei NaCl, offenbar dünnen würflichen Plättchen, eine scharfe Gratbahnanreicherung von $Pb(ThB)$. Sie ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwägungen und bekräftigt auch zugleich aufs Beste unsere Vorstellungen über den randlichen Anbau passender Fremdionen gemäß der Abbildung 4. Oder deutet die Erscheinung auf „Mikroflächen“ (111) im Sinne einer Tendenz zur Trachtänderung und verstärkter Anlagerung nach ihnen — Anmerkung 1 S. 285?

Nun kennt man aus den binären Schmelzen des Systems $\text{KCl}-\text{PbCl}_2$, in dem auch von Mischbarkeit nichts angezeigt war (397), auch zwei Doppelsalze, darunter K_2PbCl_4 . Nach kristallchemischen Überlegungen wurde dieses rhombische Doppelsalz als deformierte Spinellstruktur behandelt; überschlägige Rechnungen in dieser Richtung führten auf dem KCl genügend benachbarte Gitterdaten. Orientierende Aufwuchsversuche aus Schmelzfluß entsprechender Konzentration auf KCl bei hoher Temperatur schienen nicht ganz ergebnislos¹⁾, so daß die Arbeitshypothese Berechtigung hatte, das genannte Doppelsalz als dem KCl eingelagert anzunehmen.

Für Kristalle niedriger Bildungstemperatur aus gemischten wässrigen Lösungen hat sich inzwischen eine andere, doch wesensgleiche Lösung ergeben. M. MEHMEL und W. NESPITAL (253) isolierten wieder ein schon bekanntes Doppelsalz, das ihnen analytisch $3\text{KPbCl}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ergab, und erkannten es als triklin, pseudomonoklin und hypokubisch. Aufschlußreich war die Beobachtung, daß, nachdem die Bleikonzentration der Mutterlaugen auf einen Minimalwert abgesunken ist, KCl auskristallisiert und daß dieses dann gesetzmäßig dem vorher ausgeschiedenen Doppelsalz angewachsen ist. Die Tatsache der Trachtbeeinflussung des KCl, das hier in Oktaedern erscheint, soll erst später eingehender erörtert werden. Bezeichnenderweise ist es mehr eine „Einwachsung“ des KCl in das Doppelsalz²⁾: es scheinen sich also mit der kontinuierlich abnehmenden Konzentration der Mutterlauge bei dem Wachstumsprozeß, so wie ihn die Genannten leiteten, zu einem bestimmten Zeitpunkt an diskreten Stellen KCl-Keime an der wachsenden Oberfläche des Doppelsalzes zu bilden, die zu größeren Kristallen auswachsen, während kurz danach die umgebende Oberfläche aufhört, Substanz anzulagern. Höchstwahrscheinlich sind auch diese KCl-Kristalle noch bleihaltig; sie scheinen nicht darauf geprüft. Das unvollständig benannte Verwachsungsgesetz wurde makrokristallographisch dahin ermittelt, daß sowohl

$$(111)_{\text{KCl}} // (323) \text{ als auch } (111)_{\text{KCl}} // (\bar{1}21)$$

liegen kann, wobei am Doppelsalz $(323) \wedge (\bar{1}21) \sim (111) \wedge (11\bar{1})$ des KCl ist. Eine Näherungsbestimmung der Kristallstruktur des Doppelsalzes begründete die Verwachsung damit, daß die Ebenen (323) und $(\bar{1}21)$ ausschließlich einionig besetzt sind und eine der Oktaederfläche des Sylvin analoge und in den Dimensionen innerhalb der für Ionenkristalle üblichen Toleranz verbleibende Anordnung besitzen. Der Analogieschluß auf das Eingehen des Bleis in den Sylvin in Form des Doppelsalzes und nach dem Bauprinzip der anomalen Mischkristalle erscheint

¹⁾ Diese damals abgebrochenen Versuche konnten inzwischen leider nicht weitergeführt werden.

²⁾ Briefliche Mitteilung von Herrn Dr. MEHMEL. Im Original heißt es u. a. „schiefeingewachsen“ und „Verwachsungsflächen . . . keine natürlichen Kristallflächen“.

durch dies alles mit genügender Beweiskraft versehen. MEHMEL-NESPITAL schlugen allerdings ein etwas abweichendes Baumotiv für ihre Kristalle vor; hierüber S. 275 in anderem Zusammenhang. Aus den Formulierungen in einer früher erschienenen Arbeit von H. KÄDING (195) mit dem gleichen Untersuchungsziel ging hervor, daß die Einbauart anomaler Mischkristalle noch nicht richtig verstanden wurde. Einzelheiten können übergangen werden. Daß Halogenide vom CsCl-Typus und auch die monoklinen Hydrate unwirksam sind, wurde dort auch gefunden¹⁾. Jedenfalls wurde wieder der Nachweis von Komplexionen in den Mischlösungen erbracht, ferner auf Grund von nicht weiterverarbeiteten Pulverdiagrammen angegeben, daß im bleihaltigen Fällungsprodukt gleiche, über das KCl-Diagramm überzählige Linien auftreten, wie die, die ein eigens durch Fällung hergestelltes Doppelsalz auch besitze. Besonders wichtig erscheint uns ferner die Beobachtung, daß Blei, sofern es als Plumbit-Anion in den Lösungen vorlag, nicht eingebaut wurde. Der negative Ausfall von Verdrängungsversuchen schließlich sollte gegen einfache „Adsorption“ sprechen.

Zusatz von inaktivem Bleichlorid zu den mit ThB indizierten Lösungen²⁾ erzeugte eine eigenartige Wirkung. Schon von ganz geringen Mengen an erfolgte bei NaCl und KBr ein rapides Absinken der eingebauten Bleimenge (was sich in einer außerordentlichen Erniedrigung des Verteilungsquotienten äußert): ganz anders verhielt sich KCl. Hier erfolgte bei höheren Prozentgehalten schließlich auch noch ein Absinken bis zu niederen Werten, anschließend jedoch bei noch weiterer Steigerung eine gewaltige Zunahme der Menge. Die Erklärung sah KÄDING in einem „Abbrechen der Mischkristallreihen“ bei den niederen Konzentrationen und der bei jenen höheren Konzentrationen eintretenden „Mitfällung eines Komplexsalzes KPbCl_3 neben den an Blei gesättigten Mischkristallen“. Wir müssen den Befund gemäß dem von uns vertretenen Standpunkt so deuten:

1. Das Intervall, in dem bis $\frac{1}{10}$ Mol.-% Zusatz von inaktivem Blei die Verteilungskonstante D (der Gleichung für den NERNST-BERTHELOTSchen Verteilungssatz) bei langsamer Kristallisation aus übersättigter Lösung den konstanten Wert von etwa 0,6 Mol.-% ein-

¹⁾ Auffällig ist die an den Gratbahnen deutliche, allein vorhandene Anreicherung von Pb(ThB) an Salmiak im CsCl-Typus, der sonst als diese Ionen nicht aufnehmend berichtet wird. Dies soll durch das entgegengesetzte Verhalten des Jodids NH_4J ober- und unterhalb seines Umwandlungspunktes von $-17,5^\circ\text{C}$ besonders deutlich belegt sein. Hat die obige Erscheinung nun wirklich nur als eine kräftemäßig zwar verständliche, überwiegende und verdrängende Adsorption des Pb(ThB) an den energetisch bevorzugten Randörtern zu gelten? Oder sind es im Sinne der Beschreibungen auf S. 241 und der Abbildung 4 dort vorhandene „Mikroflächen“ (111), die gesetzmäßig und also nach Art anomaler Mischkristalle die Ionen festhalten, weil sie strukturell „passen“, und somit doch keine einfachen „inneren Adsorptionssysteme“ im Sinne HAHNS?

²⁾ $\text{ThB} \sim 1 \times 10^{-10} \text{ g/10 g KCl}$.

gebauter $\text{Pb}(\text{ThB})$ -Menge hat, ist das von KÄDING schlecht und unvollständig gedeutete Gebiet der anomalen Mischkristalle mit molekulardisperser Verteilung. Nach den Untersuchungen anderer liegen hier auch die Phosphore. Röntgenaufnahmen von E. SCHMID (ohne Daten nur in den Ergebnissen kurz zitiert) ergaben für sie, wie zu erwarten war (vgl. Kapitel C 1), nur KCl-Diagramme mit unveränderter Gitterkonstante.

2. Im Intervall des Wiederanstiegs von D liefern die Fällungsprodukte neben den KCl-Linien überzählige Linien in den Röntgenogrammen, die (wiederum nach E. SCHMID) als dieselben erkannt sein sollen wie diejenigen, welche ein reines analytisches Präparat von der Zusammensetzung des genannten Doppelsalzes ergibt. Jedoch bleibt nach der Untersuchung ungewiß, ob es sich dabei um neue anomale Mischkristalle handelt, da die Homogenität dieser Produkte nicht bezeugt ist. Vielleicht sind es solche vom klassischen Typ.

In einer wesentlich späteren Untersuchung studierten H.-J. BORN und R. MUMBRAUER (39) ergänzend, wiederum mit Hilfe der Methode der radioaktiven Indikatoren (ThB), das Verhalten von Bleichlorid als Bodenkörper damit gesättigter Lösungen von Alkalihalogeniden. Bei höheren Konzentrationen ergaben dabei KCl und NH_4Cl Doppelsalze, NaCl jedoch nicht. Hieraus etwa auf das Eingehen von Pb^{++} in NaCl als einfaches, nicht analoges Komplexion zu schließen, halten wir nicht für ratsam; an ein einfaches adsorptives Eingehen der Pb^{++} -Ionen vermögen wir nicht zu glauben. Die völlige Nichtexistenz eines derartigen Doppelsalzes ist auch nicht erwiesen; in der genannten Untersuchung ist auch der Einfluß der Temperatur wenig berücksichtigt. Wahrscheinlich gibt es doch in der Lösung in geringer Menge gebildete komplexe Ionen, und dieser Anteil geht in die Kristalle ein. Bemerkenswerterweise steht der obige Befund von der relativen Instabilität eines Doppelsalzes als Bodenkörper solcher Lösungen in Einklang mit der gegenüber KCl jedenfalls sehr viel geringeren, im natürlichen Salz eingebauten Bleimenge!

Was die Trachtbeeinflussung des KCl durch Bleiionen-gehalt der Mutterlaugen anbetrifft (vgl. S. 240), so ist ein Schwellenwert in keiner der bisherigen experimentellen Untersuchungen festgelegt. Aus den Angaben von O. HAHN und den Abbildungen seiner Radiographien ist zu ersehen, daß die winzigen, nach der radioaktiven Methode verwendeten Mengen natürlich nicht zu einer Wirkung hinreichen, die würflige Tracht irgendwie zu ändern. Das Gleiche ist in der Natur der Fall. In diesem Bereich von Konzentrationen ist der Einbau auch ohne Zweifel molekulardispers. Jenseits des Schwellenwerts wird dann auch irgendwann ein Punkt erreicht, wo die Kon-

zentration der Komplexionen ein solches Maß erlangt, daß wirkliche Kriställchen des Doppelsalzes entstehen. Es wäre lehrreich, durch neue Versuche zu ermitteln, ob sich die Vermutung bestätigt, daß das eigenartige Verhalten von KCl im Gegensatz zu anderen Halogeniden, wie es H. KÄDING beschrieb, hiermit in Beziehung zu bringen ist. Dann wäre es nur der umgekehrte Experimentalgang wie bei MEHMEL-NESPITAL.

Schließlich muß hier das interessante, noch nicht ausgeschöpfte System NaNO_3 —KJ genannt werden; es liegen nur kurze Angaben vor (K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, a. a. O.). Die regelmäßige Verwachsung beider Salze ist sehr bekannt; das Gesetz lautet

$$(0001) // (001), [10\bar{1}1 \wedge 0001] // [110].$$

Die maßgebenden Gitterdaten erklären sie im Sinne des Teils II; es ist

$$d_{0001} = 5,065 \text{ \AA}; d_{110} = 4,986 \text{ \AA}; \Delta d = 1,6 \text{ \%}.$$

Zwillingsbildung ist zu induzieren. Es werden durch den Lösungsgenossen induzierte Oktaeder von KJ genannt, die Felderteilung und anomale Doppelbrechung aufweisen. Aus Brechungsindizes (S. 355) wurde auf eine Einlagerung des Lösungsgenossen bis etwa 50 % geschlossen. Die umgekehrten Produkte wurden nicht beschrieben. Die reziproke Trachtänderung wurde benannt. NaNO_3 kristallisiert dann in Rhomboedern mit Basis.

So umfangreich das experimentelle Material, so durchdacht und fein Anlage und Durchführung neuerer Untersuchungen (268), so unergiebig ist leider noch immer die Gruppe des Eisensalmiaks für eindringliche Beweisführung im Sinne des Grundgedankens gewesen. Mehrfach wurden hierzu bereits Angaben gemacht. Wir bringen noch einige Einzelheiten nach der Arbeit von A. NEUHAUS, um diese viel besprochenen Systeme, deren Bearbeitung so nützliche allgemeine Gesichtspunkte lieferte, nicht ganz zu unterdrücken.

Die Wachstumsmorphologie wurde kurz S. 240 behandelt. — NEUHAUS versuchte vor allem, auf verschiedenen Wegen zu einer Bestimmung der Gastkomponenten zu gelangen; von einer vollständigen Klärung konnte aber nicht gesprochen werden.

1. Mit Hilfe der chemischen Analyse wurde für sie der Bruttochemismus wie folgt festgestellt: Kobaltsalmiak enthält das Hydrat $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingelagert, Nickelsalmiak sehr wahrscheinlich das entsprechende. Dem Eisensalmiak ist ein Hydrat von der Formel FeCl_3 —O bis höchstens $2\text{H}_2\text{O}$ eingelagert; wahrscheinlich ist es hier das Monohydrat. 2. Die aus den Mischsystemen errechneten spezifischen Gewichte der Gastkomponenten stimmten mit den direkt bestimmten der als Einlagerung wahrscheinlich gemachten gut überein. Für den Eisensalmiak schieden damit die Phasen FeCl_3 und $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sicher aus. Der höchste erreichte Prozentsatz an eingelagerter Fremdsubstanz

betrug übrigens bei diesen Versuchen für den Kobaltsalmiak 19%, für den Nickelsalmiak 14%, für den Eisensalmiak 7,5%.

Die Struktur dieser Salze wurde leider noch nicht so weit ermittelt, daß über eine Verwachsung mit NH_4Cl bestimmte strukturelle Aussagen gemacht werden können. Bemerkenswert ist, daß die unter Berücksichtigung nur der Analyse an und für sich als Einlagerungen auch möglichen Doppelsalze nach den röntgenographischen und Löslichkeitsbestimmungen ausgeschlossen sein sollten, welcher Ansicht bereits GRUNER aufs Neue widersprach (S. 275). Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme aller drei Salmiake mit den genannten Höchstprozentzahlen zeigten weder hinsichtlich der Dimensionen noch hinsichtlich der geschätzten Reihenfolge der Intensitäten irgendwelche merkbaren Änderungen gegenüber dem Diagramm des reinen Salmiak. Da nun aber ermittelt wurde, daß die Röntgenogramme von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und von FeCl_3 äußerst schwach sind, sich zudem zeigte, daß geringste Überbelichtung die Linien des Kobalhydrats zum Verschwinden brachte, welches aber Belichtungszeiten waren, bei denen die Salmiaklinien noch kaum erschienen, so konnte das Ergebnis als auf rein technische Weise vorgetäuscht erklärt werden (vgl. aber im Zusammenhang röntgenometrischer Betrachtungen S. 330).

Einige Dünnschliffuntersuchungen bei Co- und Ni-Salmiak unterstützten bis zu einem gewissen Grad die gezogenen Schlußfolgerungen. Sie legten die Annahme nahe, daß die optischen Anomalien nicht auf Spannungsdoppelbrechung beruhten, sondern auf die Existenz einer selbständigen, anisotropen Phase mit eigener Doppelbrechung zurückgingen. Diese Phase erscheint nur nach ganz bestimmten W-Flächen eingelagert; die beobachtete Sektorenteilung entspricht nicht der Kristalltracht, d. h. es kommen nicht soviel „Sektoren“ zustande, als W-Flächen überhaupt vorhanden sind (vgl. Abb. 23).

BUNN (a. a. O.) erzielte durch 1,5%igen CuCl_2 -Zusatz bei 25° C zu Salmiaklösung Würfel mit anomaler optischer Struktur (optisch einachsig negativen Sektoren, optische Achse senkrecht (001)), vergleichbar den Eisensalmiak. Da orientierte Verwachsungen des Doppelsalzes $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit NH_4Cl leicht zu erzielen sein sollen, ferner die folgenden Strukturdaten, damit in Übereinstimmung, zur Verfügung stehen, so kann man anormale Mischkristallbildung als höchstwahrscheinlich ansehen:

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_4\text{Cl}: & a_0 = 3,86 \text{ \AA} \\ \text{Doppelsalz: } \left\{ \begin{array}{l} a'_0 = 7,58 \text{ \AA} = 2 \times 3,79 \text{ \AA} \\ c'_0 = 7,96 \text{ \AA} = 2 \times 3,98 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{array}$$

Man kann eine NH_4 -Simultanebene annehmen nach (001), in der nur die Hälfte der Ionen benötigt ist zum Aufbau der Doppelsalzstruktur. Im Kontakt wird dann wohl noch eine kleine Unstimmigkeit ver-

mieden sein, indem einige (H_2O) ausfallen — anhydre $[\text{CuCl}_4]$ dürften sich wohl zunächst adsorptiv anlagern¹⁾.

Aus ammoniakalischer CuCl_2 — NH_4Cl -Lösung hatte schon früher E. SOMMERFELDT (353) blaugrün gefärbte optisch isotrope Kristalle erhalten, neben farblosen Skeletten zu keulen- oder sternförmigen Aggregaten angehäufte Individuen. Er hielt sie für etwas ganz anderes als die aus neutraler Lösung schon von O. LEHMANN erhaltenen, für anomale Mischkristalle erklärten Gebilde. Hier sind es nach $\{111\}$ verzerrte $\{111\}$ mit stets gerundeten Flächen und Kanten. Nach den analytischen Berechnungen SOMMERFELDTs enthalten sie jenen gegenüber freies NH_3 . SOMMERFELDT dachte an echte Mischkristalle und hielt $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ für die zweite Komponente. Schon A. RITZEL (310) erhielt unter anderen Bedingungen auch die optisch anomalen Gebilde und kritisierte SOMMERFELDTs Argumente als nicht stichhaltig.

Analoge Untersuchungen über das Verhalten von Salmiak in CdCl_2 -haltigen Lösungen führte A. SWARYCZEWSKI (370) aus. Die allgemeinen Feststellungen über die erzielten Mischkristallisationen waren wesentlich die gleichen: eine Aussage über die Natur der Gastkomponente ermöglichten sie noch nicht, so auch nicht die wohl erwartete als das Doppelsalz $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$, das nach ST. KREUTZ unter den Verbindungen im System NH_4Cl — CdCl_2 — H_2O die größte kristallographische Verwandtschaft zum Salmiak besitzen soll.

E. SOMMERFELDT (353) hatte auch (durch Cu^{++} ?) homogen angefärbte Kristalle von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, zu erhalten aus ammoniakalischer Cu^{++} + NH_4^+ -Sulfatlösung, studiert. In angesäuerter Lösung kann man sie von farbloser Wirtsubstanz umwachsen lassen. Daß nicht ausnahmslos die rein blaue Farbe „stetig veränderlich und abhängig von dem Kupfergehalt der Mutterlauge“ ist, widerlegte SOMMERFELDT selbst sofort, indem er auch wieder die folgende Erfahrung machte. Bei schneller Kristallisation aus übersättigter Lösung kann man farblose oder auch nur schwach gefärbte Kristalle erhalten; nur „bei nicht gar zu sehr beschleunigter“ Kristallisation entstehen diese tief blauen Mischgebilde. Die Farbe ist bedeutend tiefer als die des Doppelsalzes $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Spaltbarkeit, geometrische und andere physikalische Eigenschaften sind der Wirtsubstanz gegenüber unverändert. Optische Anomalien und Pleochroismus wurden von SOMMERFELDT nicht beobachtet. Er wollte durch chemische Betrachtungen glaubhaft machen, es könnte in diesen Kristallen nur das rhombische dunkellaserblaue Salz $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ enthalten sein, und sprach sich für echte Mischkristallbildung aus. Heute werden wir wohl diesen Standpunkt nicht mehr teilen. — Ganz ähnliche,

¹⁾ Vgl. auch V. CAGLIOTI (64) mit „Mischkristallisationen“ von NH_4Cl und $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{CeCl}_6$.

blaugrün gefärbte Kristalle wurden mit K_2SO_4 erhalten, ebenfalls ohne optische Anomalien und Pleochroismus, auch in Zwillingen und Drillingen. — Auch hier übte A. RITZEL (a. a. O.) die gleiche Kritik und stellte die Analogie der Verhältnisse in diesem ternären System zu denen bei den Salmiakiten fest.

2. Reichhaltig ist das Material des Schrifttums, das sich mit den Beziehungen von Ionengittern und organischen Stoffen, speziell gefärbten, seien es nun noch komplizierte Radikalionengitter, seien es typische Molekülgitter, befaßt. Soweit es sich wesentlich um strukturelle bzw. wachstumsmorphologische Belange handelt, genügt ein kurzer Überblick über die wichtigeren Fälle. Er kann mangels struktureller Unterlagen nur rein qualitativ sein. Was das Studium mancher Eigenschaften zur Erhöhung der Wahrscheinlichkeit beiträgt, daß es sich wirklich um anomale Mischkristalle handelt, werden wir später sehen.

Erwähnt sei das erste experimentelle, klassische Beispiel nach H. DE SÉNARMONT (344), dem es gelang, mittels Campecheholzextrakt Strontiumnitrat-Tetrahydrat selektiv anzufärben. Es verdient betont zu werden, daß SÉNARMONT schon damals weitschauend die Erscheinung als eine orientierte Einlagerung von „Kristallmolekülen“ des Farbstoffs in den Wirtkristallen deutete. A. PELIKAN (288) vertiefte die Erkenntnis bei Wiederholung dieser Versuche.

Dem richtungweisenden Beispiel GAUBERTS, Bleinitrat (usw.)-Methylenblau reihen sich zahlreiche andere an. Wir nennen zunächst nur K_2SO_4 und die Ponceaufarbstoffe und NaCl-Murexid, weil sie, zusammengefaßt, einer allgemeineren Betrachtung durch A. NEUHAUS (267) unterzogen wurden, um Gesetzmäßigkeiten der Beziehungen zu erkennen. Einzelheiten können hier unterbleiben; die Systeme sind vielfältig bei der Besprechung der einzelnen Fragen herangezogen. Die Struktur der organischen Komponenten ist nirgends bekannt; NEUHAUS machte nur Wahrscheinlichkeitsaussagen. Methylenblau und Kristallponceau wurden als Radikalionengitter aufgefaßt; beim Methylenblau sind es $(NO_3)'$ und organischer Rest, bei dem zweiten K⁺ und ein solcher. Murexid, eine salzartige Verbindung, die von der Enolform der Purpursäure abgeleitet wurde, ist wohl schon eher ein Molekülgitter, dessen einem Ionengitter ähnliche Wirkung NEUHAUS noch nicht weiter klarstellen konnte.

Die Schule von W. G. FRANCE bearbeitete vor allem das Verhalten von Alaunen in farbstoffhaltigen Lösungen; im Laufe der Arbeiten wurden Vorstellungen über den Mechanismus der Anfärbung entwickelt, die sich allmählich der der anomalen Mischkristalle ebenfalls stark annäherten. Hier wurden auch z. T. an anderer Stelle von uns verwendete W.G.-Messungen vielfach ausgeführt. Auch A. G. MILLIGAN (259) suchte für K—Al-Alaun wirksame Farbstoffe. Methyl-

violett (als salzsaures Salz einer Aminobase) färbt das Oktaeder an, demgegenüber Chlorazol Himmelblau FF (Na-Salz einer Säure) den Würfel mit Trachtänderung¹⁾.

Seignettesalz ist interessant in der Mannigfaltigkeit seiner Erscheinungen mit verschiedenartigem, schönem Sanduhrbau: z. B. werden die zwei Azofarbstoffe Chlorazol Himmelblau FF und Crocein scharlachrot 3 B allein von $\{010\}$ aufgenommen, Säuregrün G von $\{010\}$ und $\{210\}$ mit Qualitätsunterschieden beider Flächen, bezogen auf gleiche Konzentration, Phloxin von $\{001\}$. Das gleiche gilt nach den reichhaltigen Angaben von H. E. BUCKLEY (57) weniger noch für KClO_4 als für K_2SO_4 . Bei dem letzteren färben beispielsweise Säurefuchsin $\{110\}$, ebenso Azo Orseille R, Brilliant Kongorot $\{111\}$, Naphtolgrün $\{001\}$. — P. GAUBERT berichtete über KClO_3 und Perchlorate, BUCKLEY (46) auch über K—Al-Alaun. — Sehr schöne Beispiele für Sanduhrstruktur gaben O. MASCHKE und H. VATER (247) für Gips an. Eosin und Hämatoxylin erzeugen angefärbte Anwachspyramiden von $\{101\}$, wenn gesättigte wässrige CaSO_4 -Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Tropfen auf dem Objektträger zum Verdunsten gebracht wird. Gegenüber der stark $\parallel c$ gestreckten Tracht der in reiner Lösung entstehenden Kristalle sind diese dabei relativ um so mehr $\parallel [101]$ gestreckt, d. h. die Ausdehnung der angefärbten Sektoren um so größer, je mehr Farbstoff vorhanden ist. Die Genannten schlossen sich damals auch der Ansicht von PELIKAN an.

Besonders aufschlußreich sind die Erscheinungen bei dem durch verschiedene Farbstoffe anfärbbaren Kaliumsulfat. Hier erhielt P. GAUBERT (vgl. Kap. 7) nebeneinander verschiedene Fälle in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen, im wesentlichen (in Übereinstimmung mit älteren Versuchen — von RETGERS und WENK) je nach der Farbtintensität mehr oder weniger nach $[001]$ gestreckte Tafeln nach (010) . Im Fall der Anfärbung durch Bismarckbraun zeigten sich zwei Typen, einmal von mehr oder weniger einheitlichem Verhalten des ganzen Kristalls (mit nur ganz schwachen Farbunterschieden für (100) und (001)), dann aber auch Kristalle mit ausgesprochenem Sektorenbau. Die Sektoren von (100) und (001) unterschieden sich durch ihre optischen Eigenschaften, offenbar also durch die Einlagerungsart der Farbstoffkriställchen: die von (001) hatten das Absorptionsmaximum (a) parallel $\gamma_{\text{K}_2\text{SO}_4}$, die von (100) parallel $\alpha_{\text{K}_2\text{SO}_4}$. Bei den quasi homogen durchgefärbten Kristallen bestimmte einmal die eine, ein anderes Mal die andere Einlagerungsart die Optik, d. h. es gab Kristalle mit $a \parallel \gamma$, andere Kristalle mit $a \parallel \alpha$. Besonders hervorzuheben ist die belangreiche und wenig beachtete Angabe, daß kleine Stengelchen der Farbstoffkristalle von mikrosko-

¹⁾ Dies spricht, scheinbar, für SAYLORS Ansicht (S. 256).

pischer Größenordnung in regelmäßiger Aufwachsung auf dem Kaliumsulfat beobachtet wurden, sowohl solche mit der Stengelachse parallel \hat{c} als auch solche parallel \hat{a} . Anfärbung mit „Ponceaurot“ ergab Sektorenbau mit $a//\gamma$ in (001), $a//\alpha$ in (100), desgleichen mit Safranin. Die isomorphen Sulfate des Rb und Tl gaben analoge Befunde.

Wir kennen zwar nicht die Struktur und Gitterdimensionen der beteiligten Farbstoffe. Doch angesichts des pseudohexagonalen Charakters der b-Achse bei K_2SO_4 ist es wenigstens verständlich, daß eine Einlagerung nach den beiden genannten Strukturebenen nahe gleich gut vor sich geht. An der Einlagerungsart als anomaler Mischungen kann gerade hier dann wohl nicht gezweifelt werden. Eine quasi-homogene Durchfärbung ist erklärlich (Kap. 7).

Das β -Chlorammonium wird bekanntlich aus wässerigen Lösungen nur in dendritischen Bildungen erhalten. Größere kompakte Kristalle liefern schon Lösungen, die stark ammoniakalisch gemacht sind („Hundezähne“ des Handels). Schon diese sind dabei von morphologischer Eigenart und von charakteristischen Verzerrungen, deren Ursache unaufgeklärt ist. Besonders große und schöne Kristalle, gleichfalls trachteigentlich und mit charakteristischen Verzerrungen, wie sie z. B. A. JOHNSEN (189) beschrieb, entstehen durch den Einfluß eigenartiger Lösungsgenossen, auf die man technisch wohl mehr oder weniger zufällig kam, die aus Pflanzenteilen, Zuckerrübenschnitzel, Holz usw. gewonnen werden können. Es sind die Pektinstoffe, unter denen nur einige wenige wieder dieses spezifischen Einflusses auf NH_4Cl fähig sein sollen, so Hydropektin, das Ca—Mg-Salz der Pektinsäure oder die freie Pektinsäure selbst (F. EHRLICH (94)). Es müssen hier Spuren zur Erzielung einer starken Wirkung genügen, denn Kristalle aus solchen Lösungen ergeben bei Umkristallisation aus Wasser immer noch die gleichen charakteristischen Formen, obwohl empfindliche chemische Proben auf Pektin ebenso erfolglos sind wie eine spektroskopische Prüfung.

3. Aus dem Gebiet der organischen Kohlenstoffverbindungen sei hier als typisches Beispiel zunächst nur eines ausführlicher gebracht. Anthracen $C_{14}H_{10}$ und Chrysen $C_{18}H_{12}$ (1,2 Benzophenanthren) be-



sitzen, wie man heute weiß, ein hartnäckig anhaftendes gelbes „Chryso-gen“, dessen Abtrennung nach den üblichen Reinigungsverfahren, fraktionierter Kristallisation, Destillation und Sublimation nicht gelingt. Es ist das Naphtacen $C_{18}H_{12}$



So enthält gutes Anthracen des Handels etwa 0,1 %, Anthracenum Kahlbaum etwa 1/10000 % davon. A. WINTERSTEIN und K. SCHÖN (424) gelang es, mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse, das Naphtacen aus dem Anthracen zu isolieren und durch Schmelzpunktsbestimmung, Elementaranalyse, Farbreaktion mit Schwefelsäure und Absorptionsspektrum zu erkennen. Mittels einer eleganten optischen Methode, der Untersuchung der Polarisation des durch linearpolarisiertes Licht erzeugten Absorptionsspektrums des so verunreinigten Chrysens, wurden durch K. S. KRISHNAN und P. K. SESHAN (219) die folgenden Tatsachen experimentell sichergestellt, die zusammengenommen zu dem unabwiesbaren Schluß führen, daß die Verunreinigung, wenn zwar wohl molekulardispers, nach dem Bauprinzip anomaler Mischkristalle dem Wirt eingelagert ist. Es wurde das gegenüber benzolischer Lösung wenig verschobene Spektrum des Naphtacens gefunden. Die klare und starke Polarisation des Spektrums, wobei dünne Plättchen nach (001) senkrecht durchstrahlt wurden und das eine Mal der elektrische Lichtvektor parallel a, das andere Mal parallel b lag (Abb. 11), ergab eine orientierte Einlagerung der Naphtacenmoleküle. Ein Vergleich mit der Strukturanalyse des Chrysens von J. IBALL (179) endlich ließ den Schluß zu, daß die Moleküle der Verunreinigung etwa parallel denen des Wirtgitters eingelagert sind. — Mit Anthracen,

bei dem die dünnen Platten der Moleküle nahe senkrecht zu den schuppigen Makrokristallen gelagert sind, wurde ein gleiches Ergebnis erzielt. Hier passen Struktur und Molekülbau noch besser zueinander.

Diese Angabe ist nun zwar auf Grund der Raumgruppe C_{2h}^6 und der in ihr eingenommenen Punktlagen der Chrysenstruktur nicht ganz sauber und genau. Die mehrkernigen, ebenen Chrysenmoleküle nehmen zwei Stellungen ein, wobei ihre Ebenen $\pm 28^\circ$ gegen [010] geneigt sind; dabei liegt die lange Achse der Moleküle beinahe in der Symmetrieebene ($\angle b = 90,5^\circ, \angle N_{001} = 12^\circ$). Offenbar läßt sich aber mit der



Abb. 11. Polarisation des Absorptionsspektrums von Naphtacen, das Chrysen verunreinigt (KRISHNAN und SESHAN).

gegebenen Kristallplatte // (001) nicht mehr, als mitgeteilt, aussagen. Beide Stellungen werden beim Wachstum wahrscheinlich statistisch von der Verunreinigung jeweils nach Ort und Zeit der Anlagerung eingenommen.

Die S. 237 erwähnte Verunreinigung von Diphenyl durch Fluoren dürfte mit den von J. HENGSTENBERG und H. MARK (163a) gegebenen Strukturdaten in der Tat als die behauptete anomale Mischkristallbildung richtig gekennzeichnet sein. Es ist für

Diphenyl	Fluoren
$a = 8,22 \text{ \AA}$	$a = 8,48 \text{ \AA}$
$b = 5,61 \text{ "}$	$b = 5,73 \text{ "}$
$c = 9,50 \text{ "}$	$c = 19,24 \text{ "}$
$\beta = 94^\circ 8'$	$\beta = 101^\circ 53'$
$(z = 2)$	$(z = 4)$

Die Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ ist in ihrer Tracht selbst in „reiner“, auch wässriger Lösung schon sehr stark von den Kristallisationsbedingungen abhängig. Bei seinen Untersuchungen mit farb-

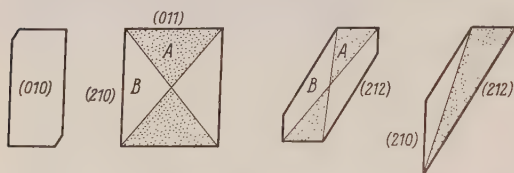


Abb. 12. Trachtbeeinflussung mit Anfärbung von Phtalsäure durch Farbstoffe (nach P. GAUBERT).

reinen Tracht der Abb. 12 (a) gegenüber geben Methylenblau, Methylblau u. a. in geringer Menge die Tracht (b), wobei die Sektoren von $\{011\}$ stärker gefärbt sind als die von $\{210\}$; stärkerer Zusatz ergibt Ausbildung von $\{212\}$ mit stärkerer Streckung // der Kante $\{212 \wedge 010\}$ (Abb. c). Letzteres ist von gewisser Bedeutung für die Symmetrierkennung (Abschnitt C 2). Malachitgrün wirkt stets im Sinne der Abb. 12 c. In wässriger und alkoholischer Lösung wurden die gleichen Wirkungen beobachtet. — Durch Messungen wurde an diesem Beispiel auch ausdrücklich die Erhaltung der Kristallwinkel festgestellt (vgl. übrigens hierzu auch Abschnitt C 2).

Für Harnstoffoxalat und -nitrat (P. GAUBERT (117, 133)) scheinen die Verhältnisse nicht ganz geklärt. Einerseits finden sich Eigenschaftsangaben, die für, andere, die gegen einen orientierten Einbau färbender Stoffe sprechen. Verschiedene Farbstoffe ergeben je nach Konzentration verschiedene Trachtbeeinflussung, induzieren z. T. auch Zwillingsbildung nach $\{201\}$ des Oxalats, die als Spaltfläche angegeben ist. Oxalat und Nitrat erhalten durch Anfärbung desselben Stoffes nicht gleiche Färbung. — Bemerkenswert ist die wohl vielfach

übersehene Angabe, daß eine orientierte Auflagerung von Methylblaukriställchen auf dem Oxalat zu erzielen sei. Leider ist aber dieser Farbstoff nicht in der Liste der zur Trachtbeeinflussung verwendeten Stoffe aufgeführt, so daß eine Beziehung offen bleibt.

Wahrscheinlich gehört auch der Fall der durch Methylenblau angefärbten Kristalle von Oxalsäuredihydrat hierher (V. BILLET (27)). Die Kristalle, deren charakteristischer Pleochroismus ganz dem des Farbstoffs selbst gleicht, sollen eine mit zunehmender Menge des Lösungsgenossen steigend abgewandelte Tracht zeigen.

Weit seltener als aus Lösungen ist Bildung anomaler Mischkristalle aus dem **Schmelzfluß** untersucht. Nach den Erfahrungen von P. GAUBERT (128) gelingt sie bei der von organischen Stoffen durch andere organische eigentlich auffällig selten. Anfärbung durch Indophenol (Javablau) wurde von ihm dabei von einer ganzen Anzahl von Stoffen, Vanillin, Terpen, Piperonal, Sulfonal usw. in den Einzelheiten verfolgt. Grundsätzlich sind die Erscheinungen die gleichen; schöner Sanduhrbau wird gelobt. Polymorphe Modifikationen verhalten sich verschieden.

Bei der Anfärbung von Piperonal mit Javablau machte P. GAUBERT (128) eine recht wichtige, gar nicht genug ausgewertete Beobachtung: Neben homogen durchgefärbten Sektoren der aus dem Schmelzfluß durch Abkühlung zur Ausscheidung gebrachten Kristalle zeigten sich andere mit „kristallinen“ Einschlüssen gleicher Orientierung und Pleochroismus erzeugend. Spezielle Orientierungsfragen sind nicht erörtert. Nach einigen Tagen bilden sich durch Erwärmen oder Stoß auch in den ersten homogen erscheinenden Sektoren orientierte Ausscheidungen. Nach Ansicht GAUBERTS sind sie wegen einer „sursaturation cristalline“ aus jenen instabilen „solutions solides“ durch innere Diffusion hervorgegangen. Aber er hätte sie wohl eher zu seinen „cristaux mixtes“ stellen sollen. U. E. handelt es sich um primäre anomale Mischkristalle verschiedenen Dispersitätsgrades nach den verschiedenen Sektoren, nicht um eine Entmischung primär homogener Mischkristalle. — Bei Benzophenon beobachtete GAUBERT Ähnliches, doch nur an Kristallen, die bei großer Kristallisationsgeschwindigkeit gewachsen sind!

In diesem Zusammenhang wichtig ist der Hinweis GAUBERTS an dieser Stelle auf die analoge Erscheinung der lamellaren Ilmenite in Pyroxenen und auf den Sanduhrbau der Titanaugite.

G. TAMMANN und F. LAASS (377) machten an mit Farbstoffen wie Methylviolet, Aurin, Alizarinblau, Eosin-Ammonium versetzten Schmelzen von Benzophenon die gleichen Erfahrungen. Geringe Unterkühlung gibt farblose Kristalle, starke Unterkühlung, d. h. also große Kristallisationsgeschwindigkeit (vgl. Kap. 7!!), angefärbte. Diese Kristalle sind scheinbar homogen gefärbt; erst mehr als 500fache

Vergrößerung läßt kleine Farbstoffteilchen in einer auch dann noch anscheinend homogen gefärbten Grundmasse erkennen. Auch dies ist eine wichtige Beobachtung; der beobachtete Pleochroismus der Kristalle unterstützt die Auffassung regelmäßiger Einwachsungen und anomaler Mischkristalle, auf welche Beziehungen die Genannten aber keinen Wert legten. — Bei Temperatursteigerung bis in die Nähe des Schmelzpunkts wurden auch hier eigenartige „Entmischungs“erscheinungen beobachtet, die die Forscher mit dem Schmelzen eines Eutektikums verglichen. Der Farbstoff sammelt sich dabei allerdings sichtlich an den Korngrenzen an. — Gegen eine molekulare Mischung sprach den Verff., daß sich aus wenig viskosen alkoholischen analogen Lösungen Kristalle ohne Farbstoff ausscheiden. Obige Kristalle schützten den Farbstoff vor dem Angriff gesättigter Lösungen nicht; dieser wird herausgelöst. Auch dies soll gegen molekulardisperse Einlagerung sprechen.

10. Vergleich mit anderen Einbauarten von Fremdstoffen in Kristallen

Soll die Bedeutung der anomalen Mischkristalle für alle praktisch interessierenden Prozesse der Verunreinigung wachsender Kristalle richtig erkannt und abgeschätzt werden, so ist eine vergleichende Betrachtung aller anderen Möglichkeiten notwendig.

Sehen wir von groben, völlig gesetzlosen und zufälligen Einschlüssen ab, so gibt es die folgenden Möglichkeiten eines Fremdstoffeinbaus in Kristallen:

1. Bildung von Mischkristallen (siehe Teil I);
2. Ausbildung anomaler Mischkristalle, d. h. gesetzmäßigen Einbau fremder Kristallarten bzw. von Bauteilen ihrer Gitter auf Grund einer strukturbedingten Adsorption in verschiedenem Dispersitätsgrad;
3. Einschließung fremder Teilchen infolge einer strukturgleichgültigen Adsorption: „adsorptiven Einbau“;
4. Umschließung gröberer Partikel, die zuweilen scheinbar auch strukturabhängig auftritt und bereits mittels des Begriffs der Oberflächenspannung beschrieben werden kann. Derartige ist z. T. bereits in Teil II besprochen.

(Als 5. würden sich schließlich die oben erwähnten zufälligen „Einschlüsse“ anreihen.¹⁾)

Wenn wir das Ergebnis der bisherigen Darlegungen noch einmal kurz zusammenfassen, schälen sich rein typenmäßig die folgenden Zerteilungsstufen der Gastkomponente im Wirtgitter heraus:

¹⁾ H. E. BUCKLEY (55) beschrieb neuerdings „rutil-in-quartz“-Erscheinungen von in farbstoffhaltigen Lösungen wachsenden künstlichen Salzkristallen.

1. Eine völlig molekulardisperse Verteilung, sei es einzelner Bauteilchen (Ion, Atom, Molekül), sei es auch einer nächsthöheren Ordnungsstufe, eines Ionenpaares, eines kleineren Molekülkomplexes.

2. Eine Verwachsungsart nach der von STRANSKI für den Typus der „GRIMMSchen Mischkristalle“ abgeleiteten, wo molekular-dünne Schichten den Wirt in Elementarblöcke aufteilen oder umgekehrt. Der Schichtenbau mag im Grenzfall rhythmisch verlaufen.

3. Ein idealer Zonenbau nach Art der SPANGENBERGSchen echten Mischkristalle, wobei die Zonen abwechselnd von den beiden Komponenten gebildet werden, herunter bis zu molekularen Dimensionen.

4. Eine gröber disperse, statistische Verteilung der Gastkomponente im Wirt von kolloider bis schließlich mikroskopischer Größenordnung (Idealtypus).

Das wichtigste Ergebnis war fraglos die folgende Erkenntnis. Zwar sind je nach den vielseitig möglichen Bildungsbedingungen hinsichtlich des Dispersitätsgrades des Fremdstoffs (der „Verunreinigung“) im Wirtgitter alle Stufen von der molekular-dispersen im Grenzfall (Einzellion, Einzelmolekül bzw. Ionenpaar, Atom) bis hinauf zur mindestens mikroskopisch sichtbaren regelmäßigen Einwachsung zu verwirklichen.

Statistische Überlegungen über die Konkurrenz der Einzelereignisse an der wachsenden Grenzfläche wie auch solche über die bindenden Kräfte machen es wahrscheinlich, daß in der Mehrzahl praktischer Fälle das Ergebnis wohl mehr nach der unteren Grenze hin gelegen ist. Das lehrt deutlich, warum diese stets „homogen“ erscheinenden Kristallisationsprodukte so schwer nach ihrem wahren Charakter zu erkennen sind und mit anderen sogleich noch einmal in einem kurzen Überblick zu besprechenden Formen des Einbaus von Fremdstoffen verwechselt werden können.

Daß insbesondere eine molekulare Zerteilung in den Fällen, wo gleicher Bindungszustand der sämtlichen beteiligten Bauteilchen vorliegt, die Grenzen gegenüber den echten Mischkristallen verschwimmen läßt, wurde oft genug bereits betont. Vor gar nicht langer Zeit glaubte man selbst bei Salzkristallen nicht, die isomorphen von den anomalen Mischkristallen scharf trennen zu können (O. LEHMANN, A. RITZEL (310)). Die äußere Erscheinung der Gebilde mußte den Blick trüben. Es war um so eher möglich, typische echte Mischkristalle mit den Eisensalmiakten zu vergleichen, als aus Lösungen bei beiden kaum Gleichgewichtsprodukte zu erwarten sind (vgl. S. 206). Das Vorhandensein scheinbarer Übergänge von groben regelmäßigen Auf- und Verwachsungen über Einwachsungen jeder Dispersität bis zu echten Mischkristallen wie in dem verbreitetsten Beispiel aus dem Mineralreich, den Feldspäten, mußte dazu ebenso verleiten (H. ROSENBUSCH, II 62, 1887). Es sei aber gerade an dieser Stelle ebenso noch-

mals gesagt, daß die klare Erfassung eindeutiger, scharf abgesetzter Typen notwendig erscheint, um das Verständnis der gesamten komplexen Erscheinungen zu fördern, ja daß es auch not tut, die komplizierten Erscheinungsformen richtig einzuordnen, da Ordnung auch immer Fortschritt der Erkenntnis bedeutet.

Eingehender müssen jetzt noch die komplizierteren Beziehungen der anomalen Mischkristalle zu den adsorptiven Einschlüssen, die des Zusammenhangs halber schon kurz berührt werden mußten, gewürdigt werden. Gegenüber der spezifischen, d. h. strukturbedingten Adsorption, die zu den besprochenen Graden eines „selektiven“ Einbaus führt, gibt es auch eine strukturgleichgültige, „unspezifische“ Adsorption fremder Bauteilchen an Wirtgittern. Sie kann an allen Kristallflächen auftreten. Mangels struktureller Vorbedingungen kann sie nie zum Ausbau orientiert gelagerter Kristalle führen. Dies soll im Gegensatz zum vorigen „**adsorptiver Einbau**“ heißen. Jede strukturgleichgültige Adsorption ist als ein durchaus zufälliger und stets seltener Vorgang gleicher Größenordnung, als ein Einzelereignis anzusehen, dessen zufällig einmal mögliche Häufung an energetisch ausgezeichneten Stellen höheren Potentials an der gegebenen Grenzfläche wohl auch eine zu einem Keim stabilisierbare, ausbaufähige Anordnung, jedoch zum Wirt nicht „gerichtet“ und somit unkristallonomisch, ergeben kann. Die einzelnen Bauteilchen sind hier im allgemeinen, wenn auch nicht immer, lockerer gebunden als die art-eigenen des Wirtgitters, Verdrängungserscheinungen sind hier weitgehend möglich. Über sie entscheiden zunächst die relativen adsorptiven Bindungen. Im allgemeinen werden sie also von den Gitterbauteilchen verdrängt werden können. Doch können sie nicht von beliebigen anderen verdrängt werden, wenn auch von manchen bestimmten, wie beispielsweise ein Ion von einem höher geladenen an einem fremden Ionengitter. Wachstum des Wirtkristalls wäre also unter „Selbstreinigung“ möglich („rejection“ des englischen Schrifttums). Sind die Umweltverhältnisse so, daß die adsorptive Bindung erhalten bleibt, während das Wirtgitter schon weiter wächst, so kann auch in diesem Fall Um- und Einschließung dieser Fremdstoffteilchen erfolgen. Diese ist demgemäß ganz unkristallographisch. Die Menge des Eingeschlossenen wird weitgehend von den Kristallisationsbedingungen abhängen. Daher kann eine solche Einschließung zuweilen scheinbar kristallographisch gelenkt aussehen.

Je nach Bindungscharakter und Struktur der Grenzfläche aber auch kann man von vornherein typenmäßig gebundene, verschiedenartige Erscheinungen erwarten. Am einen Ende steht wieder eine disperse Verteilung im Sinne VERNADSKYS (400). Es können

sich Häufungen ereignen, deren Ort je nach den kristallographischen Bedingungen, rein äußerlich, ein verschiedener ist. Alle Übergänge zu den Erscheinungen größerer Dimensionen sind denkbar und praktisch möglich. Sie erschweren naturgemäß die klassifikatorische Einreihung (Ziffer 3 und 4). Wesentlich wird es in diesen Fällen eine Frage der Teilchengröße sein. Je größer die fremden Partikel sind, um so geringer ist ihre Beweglichkeit an der Grenzfläche. Einmal adsorptiv eingefangen, blockieren sie einen verhältnismäßig großen Anteil der Oberfläche; vor allem lassen sie sich dann auch wohl trotz kräftemäßig relativ schwacher adsorptiver Bindung verhältnismäßig schwer verdrängen. Neue Teilchen lagern sich daneben und darüber ab, weniger leicht oder gar nicht mehr Bauteilchen des Wirtgitters selbst. So entstehen Häufungen kolloider Dimensionen und mehr. Folgerungen für eine Wachstumsverringering bis zum Stillstand sind voranzusehen. — Zu solchen „wolkigen“ Einschlüssen gehören z. B. auch O. HAHNS „Radiokolloide“ (I, 42).

Adsorptiver Einbau kann neben gerichteter Adsorption mit Einbau stattfinden. Beides kann sogar an demselben Wirtgitter mit denselben fremden Teilchen der Fall sein (vgl. Kap. 7).

Adsorptiv eingebaute Teilchen sind wirkliche Fremdkörper im Gitter des Wirts und sind „Störstellen“.

Auf solche Weise entsteht, auch wenn man von den Vorstellungen des Idealkristalls ausgegangen ist und etwa als Keim einen solchen angenommen hat, praktisch in jeder Mutterlauge ein „Realkristall“ mit Baufehlern in dem Sinne, daß die genannten fremden Teilchen Veranlassung zu Gitterstörungen geben, indem Stoßstellen entstehen. Das Überwachsen durch das Wirtgitter geschieht hier nie sauber in Phase; es bilden sich u. U. wohl auch „oben“ neue Keime usw. Man kommt so zur Vorstellung des Blockkristalls mit Blockeinteilung und Fehlorientierung (subparallele Blöcke, Mosaikbau), auch ohne der extremen Ansicht BALAREWS zu sein, daß notwendig jeder Kristall aus einem Aggregat parallel oder subparallel gestellter Elementarblöckchen besteht, gegeneinander in Phase verschoben, schon weil auch dies allein dem thermodynamischen Gleichgewicht entspreche¹⁾.

Naturgemäß ist der innere Aufbau der „inneren Adsorptions-

¹⁾ Als allgemein anerkannte „berechtigte Annahme“ gilt bekanntlich sonst das ideale Kristallgitter als „absoluter Gleichgewichtszustand“. Andersartige Ansätze haben sich nicht als „beweiskräftig“ erwiesen (12*). Im übrigen hat uns hier das Thema „Idealkristall—Realkristall“ nicht weiter zu beschäftigen. Wir haben es mit einem ganz bestimmten Typ von Realkristallen mit definierten „chemischen Baufehlern“ zu tun (vgl. II, D 3) und im vorliegenden Abschnitt nur kurz die Beziehungen zu anderen aufklären müssen, um diesen weitgehend vernachlässigten Gebilden den ihnen gebührenden Platz zuzuweisen.

Anmerkung während der Korrektur. Vgl. hierzu inzwischen W. KLEBER in dies. Fortschr. 21, 169; 1937.

systeme“ BALAREWS, wie es vor allem an BaSO_4 unter den mannigfaltigsten Fällungsbedingungen in seinem Arbeitskreis herzustellen und zu belegen versucht wurde, auf der Grundlage dieser theoretischen Vorstellungen ein anderer. Dort denkt man eher an ein zusammenhängendes System innerer Kapillaren, in dem die Elementarblöckchen lagern, kaum anders als im STRANSKISCHEN Bauvorschlag für die GRIMMSCHEN Mischkristalle und doch mit völlig anderer Begründung, indem die adsorbierten Partikeln völlig ungeordnet gelagert zu denken sind und Strukturbeziehungen zum Wirtgitter selbst dort geleugnet werden (KMnO_4 !), wo sie allein die Begründung für eine hochprozentige Einlagerung, nach aller übrigen Forscher Ansicht eben für eine orientierte und ganz andersartige „Adsorption“ abgeben.

Daß erscheinungsmäßig auch „innere Adsorptions-systeme“ und anomale Mischkristalle ineinander verfließen, folgt notwendig aus der Dimensionierung der Verunreinigungen. Man soll, wie schon früher betont wurde (342), dennoch „scharf begrenzte, definierte Idealtypen aufstellen und durch ihre klare Erfassung die Deutung der Gesamterscheinung vorbereiten“. Danach wird auch im allgemeinen verfahren. Es erscheint uns daher nicht statthaft, die Zuteilung der Einzelfälle einfach zu Definitionsfragen zu stempeln (I, 42). Vgl. hierzu auch Abschnitt D, Kapitel 2, (wie vorher hier, Kap. 8).

Eine große Erschwerung für die Erkennung konkreter Einzelfälle ist in Folgendem zu sehen. Man kann zwar klassifikatorisch unterscheiden, an welchen Anlagerungsortern auf Grenzflächen, speziell „unvollkommenen“ bei Ionengittern, Fremdteilchen vorzüglich angeheftet und im Fortschreiten des Wachstums um- und eingeschlossen werden, je nach ihrem Charakter. Man kann auch etwa angeben, wie sich spezifisch und strukturgleichgültig adsorbierte Teilchen unterscheiden. Ist aber nach den Außenbedingungen eine molekular-disperse Einlagerung erzielt, so ist praktisch in der mikro- und makroskopischen Außenwirkung für die Beobachtung kein Unterschied mehr. Gerade eine strukturgleichgültige Adsorption wird sich bei Ionengittern wohl überhaupt wesentlich auf solche Flächen beschränken, wo ein seitliches Überwachsen ohne einen direkten Anstoß der Verdrängung so leicht möglich ist. Für homöopolare Gitter wird sich ein Unterschied wieder wegen des S. 234 angedeuteten „treppigen“ Charakters der Grenzflächen, soweit es sich um von der Kugelform stärker abweichende Molekülgestalt handelt, schlecht bemerkbar machen.

Eine Selektivität wird sich nun auch bei adsorptivem Einbau zeigen können. Ein „falscher Sanduhrbau“ entsteht, der als solcher jedoch oft schwer, wenn überhaupt eindeutig erkannt zu werden vermag. Diese Bezeichnungsweise ist ohne weiteres verständlich und

scheint uns angesichts der an den alten Begriff des Sanduhrbaus geknüpften Folgerungen und Erörterungen über Feinheiten des Gitterbaus berechtigt.

Denn die tiefere Ursache können wir heute strukturell folgendermaßen fassen. Es ist bei dieser allgemeinen Betrachtung offenbar gleichgültig, welcher Bindungstyp vorliegt, so daß hier auch die NIGGLISCHE Betrachtung mittels der Δ -Schicht bereits ausreicht. Alle bisherigen Erfahrungen haben jedenfalls ergeben, daß die W.G. einer Fläche *et. par.* um so größer ist, je komplizierter die Grenzfläche mit ihrer Δ -Schicht gestaltet, je zackiger ihr Subindividuenfeld beschaffen ist. Feinere Unterschiede z. B. bei heteropolaren Kristallen bringen dann die STRANSKISCHEN Ansätze, denen zufolge bei der gleichen Fläche noch eine verschieden gestaltete Grenzfläche auf Grund unterschiedlicher Subindividuenausbildung möglich ist. Je unruhiger aber die Konfiguration der Grenzfläche, um so eher ist Gelegenheit gegeben, daß artfremde Teilchen (an konkaven Oberflächenelementen) haften bleiben und, indem sie eingeschlossen werden, Störungen veranlassen. Beobachtungen von F. BERNAUER wiederum wie auch andere Mitteilungen, z. B. die von J. NOTHHAFT und H. STEINMETZ (267), lassen erkennen, wie das oft vor sich geht.

Bei einer gewissen Größenordnung, die offenbar erreicht sein muß, damit eine einfache Umschließung erfolglos ist, sieht man den flüssigen Einschluß oder auch den Fremdkörper, soweit auch er noch Nährstoff aus der Mutterlauge ziehen kann, bei schnellem Wachstum fadenförmig in die Länge gezogen, schließlich wohl abreißen und enden. Mikroskopisch feinste Faserstruktur kann das Abbild bei Häufung derartiger Einzelvorgänge sein. Die Fasern verlaufen parallel der Wachstumsrichtung der betreffenden Anwachspyramide. Hier bieten sich dann z. T. unerwartete Erscheinungen, wie z. B. NOTHHAFT-STEINMETZ (a. a. O.) von Baryt beschreiben.

Der Gips ist ein gutes und bekanntes Beispiel. Jedem Mineralogen sind Gipskristalle aus Tonen bekannt, in denen durchaus selektiv Anwachspyramiden — es sind wohl immer die von {111} — tonig verunreinigt und dadurch gelblich-bräunlich gefärbt sind, während die anderen wasserklar durchsichtig und frei davon sind. Das gleiche zeigte sich bei den Experimenten nach O. MASCHKE und H. VATER (247). Kristalle aus mit Gummi arabicum versetzter Lösung hatten getrübbte Sektoren und in Verbindung damit eine geringe Habitusveränderung. Dies geht schon in das Gebiet der Abteilung 5 unserer Einteilung.

Aus diesem Grunde kann der Sanduhrbau, den ein in seinem eigenen Phosphoreszenzlicht photographierter Gipskristall von Leimen b. Heidelberg zeigt und wie ihn R. TOMASCHEK abbildet¹⁾,

¹⁾ Handb. d. Experimentalphysik **23** I, 1, 451; 1928. — Vgl. auch bei A. SMEKAL (12*), S. 823.

leider nicht als ein vollgültiges Schaubeispiel für den Zusammenhang von anomaler Mischkristallbildung und Phosphoreszenz genommen werden (Abschnitt C, Kap. 6b). Die Ursache der Lumineszenz blieb übrigens unbekannt. Auch TOMASCHEK dachte an organische Verunreinigungen, die dann also mit dem eingeschlossenen Ton gehen mußten. Diese Erscheinung ist im ganzen häufig bei Gipsen¹⁾. E. IWASE (183d) wiederholte solche Untersuchungen an japanischen Funden und zum Vergleich auch an dem Gips von Wiesloch. Wichtig ist dabei die Feststellung, daß eine allen gemeinsame, durch Ultraviolett angeregte Fluoreszenz mit einem Maximum bei 4600 Å übereinstimmend gefunden wurde, deren Träger ebenso unbekannt blieb.

Aber nicht nur Teilchen submikroskopischer Dimensionen, um dies hier erläuternd anzuschließen, werden so selektiv eingeschlossen. Der Anreiz zur Vergrößerung einer jener Störungen, zur Vergrößerung, ja auch nur des leichteren Festhaltens von vornherein gröberer Partikel geht von solchen ausgezeichneten Flächen aus. Schmelz- oder Mutterlaugeneinschlüsse (vgl. oben), Fremdkörper, die im Bildungsmedium suspendiert vorhanden waren, können deutlich mit der Anisotropie des Kristallwachstums verknüpft erscheinen. F. BECKE (14) in seiner ersten bahnbrechenden Arbeit über die Anwachskegel nannte zahlreiche Beispiele. So ist es eine jedem Kristallzüchter gewohnte Erfahrung, bestimmte Anwachspyramiden anderen gegenüber als allein einschlußhaltig oder wenigstens reicher daran als andere entstehen zu sehen. Beim K—Al-Alaun sind so beim Wachstum aus reiner wässriger Lösung beispielsweise die Sektoren von (001) und auch (110) gegenüber (111) durch reichlichere Mutterlaugeneinschlüsse ausgezeichnet. Sind Farbstoffe in solchen Mutterlaugen vorhanden, so kann dann leicht eine selektive Anfärbung vorgetäuscht werden. Man sieht derartiges z. B. bei Crocein Scharlach 3B, Säuregrün, Fuchsin: für den letztgenannten Farbstoff bemerkte dies übrigens schon P. GAUBERT (117).

Die Mitteilungen von F. BEENAUER (20, 21), der zahlreiche organische Substanzen in den Einzelheiten ihrer Kristallisationserscheinungen in mikroskopischen Präparaten beobachtete und beschrieb, formulierte den gleichen Grund wachstumskinematisch einfach so: Je spitzer die betreffenden Anwachspyramiden, desto einschlußreicher — bei BERNAUER waren es Gasblasen der Schmelzen. M. a. W., je größer die W.G. einer Fläche ist, um so mehr kann eingeschlossen werden. — Es ist das eine auch bei Mineralien verbreitete Erscheinung (vgl. ebenfalls F. BERNAUER (19) über Smaragd von Muzo). Es erübrigt sich weitere Nennung von Beispielen.

¹⁾ A. JOSTEN (191) scheint dies unbekannt gewesen zu sein.

B. Zur Kenntnis sekundärer anomaler Mischkristalle

1. Einteilung der Typen. Bildungsmöglichkeiten

Anomale Mischkristalle können auch sekundär entstehen. Der Stoffbestand der eingelagerten Gastkomponente kann dabei von außen her in das Wirtgitter nach dessen Bildung eingewandert sein. Er kann auch aus ihm selbst stammen. Man könnte beide begrifflich als „Fremdabscheidung“ und „Selbstausscheidung“ voneinander trennen.

Sekundäre Fremdabscheidung in Kristallen kann man sich in zwei Stufen der Bildung vorstellen, was sich auch in der äußeren Erscheinungsform ausprägen muß. Die erste gröbere liegt vor, wenn homogene Phasen (Dämpfe, Lösungen, Schmelzen) eine gewisse Wegsamkeit in Kristallen vorfinden und längs kristallographisch vorbestimmter Bahnen eindringen können, u. U. chemisch einwirkend und diese Bahnen durch Auflösung von Kristallmaterial erweiternd. Eine solche Wegsamkeit kann auf verschiedene Weise erzeugt werden. In der Natur ist es z. B. wie bei Feldspäten die auf Grund einer ungleichförmigen Abkühlung nach ihrer Bildung erfolgte Kontraktion, die das Aufreißen strukturell mehr oder weniger genau bestimmt gelegener Klüfte verursacht (Murchisonitspaltung). Oder mechanische Beanspruchungen der Kristalle haben Gleitungen und in deren Verfolg Klüftung, Teilbarkeit, Aufblätterung hervorgerufen.

Jene Lösungen oder Dämpfe scheiden dann auf Grund der Keimwirkungskatalyse der „aktivierten“ inneren Grenzflächen orientierte Kristalle ab. Es können so fremde wie auch isomorphe Stoffe abgelagert werden. Die Grenzflächen werden strukturell mehr oder weniger gebrochen, zackig sein. Je nach der erzeugenden Ursache wird auch die äußere Erscheinung des Absatzes beschaffen sein. Kristallonomisch kann sie ihre geometrische Strenge weitgehend einbüßen, um so mehr auch als weiter mitwirkende und raumschaffende Vorgänge an der Grenzfläche beteiligt sind. Für alle Stufen der Erscheinung geben die Perthite gute Beispiele. — Die Unterschiede dieser Vorgänge gegenüber den „topochemischen“ Reaktionen des Mineralreichs im Sinne KOHLSCHÜTTERS, orientierter Anordnung von Reaktionsprodukten, Pseudomorphosenbildungen sind klar ersichtlich.

Wird man den eben beschriebenen Produkten kaum die Bezeichnung als anomale Mischkristalle zubilligen, so führt nun schon eine zweite feinere Stufe derartiger Vorgänge zu typischen Formen solcher. Wenn, bedingt durch die thermodynamischen Faktoren, die Wegsamkeit längs bestimmter Bahnen ohne Vorhandensein einer mehr groben Klüftung im Kristall stark erhöht ist, so daß eine

innigere Diffusion im Gitter ermöglicht ist — Auflockerung durch Baufehler jeder Art, Mosaikbildung mit Fehlorientierung und so entstehende innere Korngrenzen kommen als Ursache auch in Frage —, so kann der katalytisch bewirkte Absatz naturgemäß ein viel feiner disperser als im vorher behandelten Falle sein. Es können Formen erzeugt werden, die wohl selten primären, doch häufiger den nachher zu besprechenden sekundären so völlig gleichen, daß Unklarheit über die Bildungsgeschichte eines solchen Produkts bestehen kann.

Solche Vorgänge spielen ebenfalls im Mineralreich die größte Rolle. So hat man vielfach gemeint, daß (vgl. J. W. JUDD (192)) lösende Agentien längs Flächen „chemischer Schwäche“ — dies muß man sich heute nur kristallstrukturell umdeuten — gewisse Hohlräume schufen, auf denen dann andere Lösungen Kristalle absetzten. Insbesondere der Farbenschiller vieler Mineralien, wie z. B. von Labradorit, wurde als durch derartige Interpositionen hervorgebracht vorgestellt. Auch die bekannten Ilmenitausscheidungen in Pyroxenen sind von manchen hierher gestellt worden.

Doch gibt es auch Beispiele aus der Technik, die hierher gehören. Die Oberflächenhärtung metallischer Werkstücke durch sog. Zementation (Einsatzhärtung durch Kohlenstoff, Nitrierhärtung) kann genannt werden; hier erzielen fraglos mindestens teilweise orientierte Ausscheidungen von Karbiden und Nitriden die hohe Härte, sei es durch ihre hohe Eigenhärte, sei es durch die Blockierung der Gleitflächen, wie man auch gemeint hat. Die mutmaßliche Orientierung der Ausscheidungen mag schon ersehen werden aus den engen Strukturbeziehungen von Martensit zu Ferrit und den Erscheinungen bei den genetisch andersartigen Vergütungsprozessen (unten).

Die sekundären anomalen Mischkristalle der zweiten Abteilung sind ungleich problemreicher und interessanter, häufiger und insbesondere auch für Kunstprodukte bedeutsamer. Das stoffliche Material der Ausscheidung stammt hier also aus dem Wirtgitter. Dies ist dadurch möglich, daß der Wirtkristall aus einem vorher im allgemeinen homogenen Zustand unter thermodynamische Bedingungen gerät, bei denen er nicht stabil ist, so daß eine Umwandlung in den Zustand eines stabilen heterogenen Gemenges erfolgt. Es ereignet sich demnach eine Reaktion im festen Zustand von einer besonderen Art.

1. Der Ausgangszustand des Wirts kann, selten, ein chemisch homogener Stoff gewesen sein, die Umwandlung eine der in dem betreffenden Einstoffsystem möglichen polymorphen Umwandlungen. Diese verläuft nicht vollständig, sondern derart, daß Bereiche in der alten Gitterorientierung bzw. Atomverklammerung verharren, während der ganze Rest in gesetzmäßiger Stellung in die

neue Modifikation umschlägt. (Eine äußerliche Ähnlichkeit mit den enantiotropen Umwandlungen vom α - β -Typ, Subtypus Leucit oder Boracit, ist vorhanden. Wir wollen sie hier natürlich nicht weiter einbeziehen.) (Vgl. aber Abschnitt C, Kapitel 1).

2. In der überwiegenden Zahl der Fälle liegt der Ausgangskristall als ein zwar physikalisch homogener, doch chemisch gemischter Zustand vor, als Mischkristall. (Das zufällige und seltene Ereignis, daß ein primärer anomaler Mischkristall die Grundlage bildet, möge hier außer Betracht bleiben.) Die daraus hervorgehenden Umwandlungen sind Entmischungen im weiteren Sinn.

Typenmäßig kann man folgende Tatbestände unterscheiden:

1. Es tritt mit sinkender Temperatur (bzw. abnehmendem Druck) eine einfache Entmischung in einer lückenlosen Mischkristallreihe bzw. Verbreiterung einer vorhandenen Mischkristallücke auf;

2. die polymorphe Umwandlung einer der beiden Komponenten ruft eine teilweise Entmischung hervor;

3. durch Reaktion kann aus einem (u. U. auch chemisch einheitlichen) kristallisierten Stoff eine Zweizahl von Zerfallsprodukten entstehen. Als Beispiel sei der für die Praxis wichtige Teil des binären Systems Cu—Al, das später mehrfach herangezogen wird, bildlich dargestellt (Abb. 13 a). Ein übersättigter Mischkristall kann hier die Verbindung CuAl_2 zur Ausscheidung bringen. Der sog. eutektoide Zerfall gehört auch hierher.

Von besonderem Interesse werden derartige Umwandlungsvorgänge dadurch, daß sie durch eine besonders schnelle Änderung der Bedingungen unterdrückt werden können und im verkehrtsinnigen Gang der äußeren Parameter nachgeholt werden. Die hierdurch gegebene Lenkung der Vorgänge ist für die Technik von der größten Bedeutung.

2. Kinetik der „Entmischungen“

Entmischungserscheinungen sind in vielfältiger Hinsicht umfassend in Berichten behandelt. Einiges aus den Grundlagen brachten wir in diesen Fortschritten im Band 14 (36*). Dies im Rahmen des vorliegenden Berichts zu wiederholen, kann nicht die Aufgabe sein. Es soll nur das aus neueren Untersuchungen gebracht werden, was über die älteren bewährten thermodynamischen und kristallographischen Grundlagen hinaus Förderung der Erkenntnis gebracht hat. Im wesentlichen betrifft dies das Atomkinetische der Bildungsvorgänge. Manches, was bisher dem Kristallographen als selbstverständlich erschien, ist unter dem Gesichtswinkel physikalischer Betrachtung Problem geworden; manches, wie uns scheint, ist dann doch im Sinne seiner Erwartungen oder vielleicht auch vor-eiligen Entscheidungen gelöst.

Es mag manchen erstaunen, die Entmischungssegregate hierher gezählt zu sehen. Ganz gewiß sind die typischen Entmischungsstrukturen des Mineralogen und des Technikers keine anomalen Mischkristalle. Aber sie alle sind gewachsen. Sie sind stark vergrößerte Gebilde. Ihre Bildungsgeschichte führt über eine Reihe von Zustandsformen, die typische anomale Mischkristalle sind. Hier können daher auch in gleicher Weise „isomorphe“ Kristallarten unser Interesse erregen. Vielfach bleibt der Prozeß auch hier stecken. Bei unseren kinetischen Betrachtungen werden wir uns daher vornehmlich mit diesen beschäftigen.

Um ein leichteres Verständnis für den Zusammenhang der Vorgänge zu erreichen, seien zuerst einige allgemeinere Vorbetrachtungen eingeschaltet.

In einer Flüssigkeit, etwa einer Schmelze, ist die Molekularbewegung der Teilchen aus den bekannten Eigenschaften dieses Zustandes ziemlich unbeschränkt, in dem aus ihr entstandenen Kristallgitter, zunächst bei der Gleichgewichtstemperatur betrachtet, eingeschränkt auf einen Platzwechsel. Die Geschwindigkeit dieses Platzwechsels nimmt mit sinkender Temperatur stark ab; entsprechend wird die Gelegenheit einer „inneren Diffusion“ geringer. Ebenso nimmt in gleicher Richtung die Amplitude der Wärmeschwingungen, die die Gitterbausteine um ihre Gleichgewichtslagen ausführen, ab. Dies gilt sowohl für reine als auch gemischte Kristallisate. Nach unten hin wird schließlich eine Art Grenztemperatur, TAMMANN'S Temperatur beginnenden Platzwechsels, erreicht, unterhalb deren nur noch diese Gitterschwingungen stattfinden, bis sie mit Annäherung an den Nullpunkt mehr und mehr einfrieren.

Da mit sinkender Temperatur die Intensität der Gitterschwingungen abklingt, eine Entmischung andererseits nur durch innere Diffusionen erklärt zu werden vermag, deren Intensität ebenso abnimmt, so ist im Grunde ihr Zustandekommen atomkinetisch eine recht ungeklärte Erscheinung, wiewohl die thermodynamische Begründung als ein Instabilwerden, d. h. ein Unerträglichwerden der Spannungen im Mischprodukt zunehmend mit sinkender Temperatur, eindeutig und verständlich war.

Nun liegt häufig die Grenztemperatur der Stabilität weit unterhalb jener TAMMANN'Schen Temperatur des beginnenden Platzwechsels, wie sie etwa auf verschiedenem Wege, durch Untersuchung des Zusammenbackens von Kristallpulvern, durch Korngrenzenverschiebung in Kristallaggregaten usw. (vgl. etwa 18*) festgestellt werden kann. Dann ist dieser (ungeordnete) Platzwechsel unmerklich klein; der Mechanismus der Umwandlung muß demnach, atomistisch gesehen, wesentlich von einem solchen verschieden sein, wie auch TAMMANN

einsieht. Die Umwandlungen gehen ja auch noch mit erheblichen linearen Geschwindigkeiten, auch bei merklichen Unterkühlungen bzw. Überschreitungen vor sich. Über das Wie der atomistischen Wanderungsvorgänge gehen aber die Ansichten noch weit auseinander.

Daß in Kornaggregaten eine Diffusion, insbesondere von Fremdatomen, an Korngrenzen früher einsetzt und leichter stattfindet als innerkristallin, ist selbstverständlich. Für Metalle ist dies öfters eindeutig experimentell nachgewiesen. Entsprechend ist eine Wanderung von Bausteinen in gestörten Gittern jeder Art, sonderlich also beispielsweise in verformten Metallen, verglichen etwa mit gegossenen oder rekristallisierten Stücken, erleichtert. G. TAMMANN war es immer, der umgekehrt die hemmende Bedeutung zwischengranularer Fremdstoffhäute in gegossenen Metallstücken hervorhob. W. JANDER (1927) entschied nicht, ob die Diffusion im Gitter selbst oder nur längs äußerer und innerer Oberflächen stattfände.

Aus theoretischen und experimentellen Gründen — in dieser Hinsicht waren es insbesondere die Leitungsvorgänge in Ionenkristallen mit ihrer räumlichen Schwierigkeit einer Ionenbewegung durch dicht gepackte Systeme einander berührender Ionenkugeln — erscheint heute jedoch ein Mechanismus der inneren Diffusion in einem homogenen Einzelkristall allein durch Platzwechselvorgänge unwahrscheinlich oder unmöglich. An die Stelle der ersten allgemeinen Konzeption einer „Gitterauflockerung“ (v. HEVESY) traten allmählich präzisiertere Vorstellungen. Als der allgemeinste Weg einer Lösung erscheint vielen heute die von SCHOTTKY entwickelte Theorie der Fehlordnungszustände (und „Lochleitung“), die alle reversiblen, d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche, von zufälligen Störungen unabhängige und rein temperaturabhängige Vorgänge umfaßt (neben dieser „Gitterleitung“ will A. SMEKAL eine strukturempfindliche „Störleitung“ zusätzlich aufrecht erhalten (351, 37*)). Fehlstellen, Zwischengitterplätze, Löcher, unbesetzte Gitterpunkte (vgl. Teil I) sind verschiedene Möglichkeiten des Realkristalls, die die Beweglichkeit der Gitterbausteine vergrößern bzw. überhaupt erst schaffen.

Wer sich einen Realkristall nur, wie es extrem BALAREW tut, als ein Aggregat von parallelen oder subparallelen Gitterblöcken kolloidaler Größenordnung vorstellen will, der kann eigentliche Gitterdiffusion ablehnen. Ihm werden die inneren Oberflächen als Diffusionsbahnen genügen. Allerdings wird er auch nicht herumkommen um die Notwendigkeit, Austauschprozesse an diesen Oberflächen, also Platzwechselprozesse anzunehmen. Wahrscheinlich würden auf dieser Grundlage entwickelte quantitative Ansätze den Temperatureinfluß nicht richtig wiedergeben.

Die SMEKALSche Theorie der Kristallbaufehler kann gewissermaßen eine vermittelnde Stellung einnehmen (12*, S. 864): Kristall-

baufehler haben innere Oberflächen im Kristall zur Folge. Insbesondere Fremdbausteine erzeugen sie. Wanderung der Teilchen mag hier in der Tat dann zuerst einsetzen. SMEKAL sieht im weiteren Verfolg dann zwei unterscheidbare Möglichkeiten, wobei die Beschaffenheit der Kristallbaufehler verändert wird.

Die einmal denkbare Diffusion innerhalb der Baufehler würde sich dadurch anzeigen, daß der Diffusionskoeffizient mit der Größe und der Beschaffenheit der Baufehler stark veränderlich ist. Ringsum abgeschlossene Hohlräume liefern keinen Beitrag zur Selbstdiffusion in makroskopischen Volumina. Das ist für unsere Zwecke hier uninteressant. Dagegen ergeben selbstverständlich durchlaufende Spalten oder Risse (vgl. schon oben) einen „strukturempfindlichen Diffusionsanteil“. — Zweitens ist zu denken an einen Diffusionsaustausch zwischen Baufehlern und den umgrenzenden Gitterbereichen. Grundsätzlich ist dies auch denkbar „über lauter Fehlbindungsstände“; gewissermaßen wandern die Baufehler im umgekehrten Sinn. Für Fremdbausteine gilt dies genau so wie für die arteigenen des Wirtgitters.

Ganz erklärlich ist es thermodynamisch, daß durch schnelle Temperatursenkung (Abschrecken), indem man das kritische Gebiet schnell durchschreitet, bekanntermaßen ein vorgegebener, bei höheren Temperaturen stabiler Zustand bei niederen metastabil erhalten werden kann ¹⁾. Die experimentelle Untersuchung der Gleichgewichte ist dann die umgekehrte, indem aus einem solchen abgeschreckten durch Steigerung der Temperatur nachträglich (Anlassen) der stabile Zustand entwickelt, die Umwandlung bzw. Entmischung herbeigeführt wird.

Aber die Trägheit derartiger metastabiler Zustände ist aus der Natur hinlänglich bekannt. Wir erinnern an die Darlegungen in (36*). Gemessen an den Erfahrungen der Technik, erkennt man sofort die bedeutungsvolle Abhängigkeit der Diffusionserscheinungen vom Bindungszustand der Gitterbausteine, wie er sich in den Materialkonstanten, den Diffusionskoeffizienten, ausprägt.

Von Bedeutung ist noch TAMMANN'S Temperatur t_u , unterhalb derer sich das Gleichgewicht nach genügend langer Zeit nicht mehr einstellt, d. h. keine Ausscheidung mehr beobachtet werden kann. Da sie nach Zahlenangaben aus experimentellen Untersuchungen im allgemeinen nicht gut der theoretischen Erwartung auf Grund der Platzwechselvorstellung entspricht, wonach sie nämlich für alle in einem bestimmten Metall gelöst sein müßte, so entnimmt man schon hieraus Gründe gegen diese Theorie (vgl. 18*, S. 251).

¹⁾ S. KONOBEEVSKI (212) versuchte, auf thermodynamischem Wege bleibende Übersättigung als notwendige Folge hochdisperser Ausscheidung nachzuweisen.

Im Bereiche des metallischen Bindungszustandes ist wegen des großen Interesses der Technik an solchen Vorgängen ein überreiches Material zusammengetragen. Aus dem Wesen dieser Bindung mag zunächst qualitativ plausibel erscheinen, daß noch in einem weiten Bereich unterhalb T_s Wanderungen von Gitterbausteinen verhältnismäßig leicht erfolgen können, auch im reinen und vielleicht ungestörten Gitter.

Daß man in metallischen Gittern weitgehend statt an Platzwechselvorgänge an Zwischengitterdiffusionen zu denken hat, erweisen auch die Untersuchungen von W. SERTH u. a. (vgl. die neuere Zusammenfassung in (165, 343)). Daß Selbstdiffusion, wie spärlich mittels radioaktiver Isotope gezeigt werden kann, besonders kleine Werte besitzt, kann man sich etwa wie folgt klar machen. Für die Wandermöglichkeit ist die Ladungsverteilung im Gitter von wesentlicher Bedeutung. Je symmetrischer sie in der Umgebung eines Atoms ist, um so schwerer ist *et. par.* sein Herauslösen aus dieser Umgebung von dem vorgegebenen Platz; da in einheitlichen Gittern diese Symmetrie am höchsten ist, hat die Selbstdiffusion den kleinsten Wert. Die Fremddiffusion stieg an mit zunehmender Fremdartigkeit, d. h. mit zunehmender Abweichung der Atomradien, was im Sinne einer Besetzung von Zwischengitterplätzen und entsprechender Diffusion wieder so verstanden werden kann, daß ja die dadurch verursachte Störung des reinen Gitters um so größer in der genannten Richtung ist. Daß ebenso bei Mischkristallen, verglichen mit den reinen Komponenten, eine erhöhte Platzwechselzahl aus den experimentellen Daten abgeleitet werden kann (z. B. gefunden an Au-Ni (U. DEHLINGER)), entspricht durchaus den Erwartungen und folgt aus der regellosen Verteilung der Atome von verschieden großem Radius.

H. HANEMANN und O. SCHRÖDER (154) glaubten deutliche Verschiedenheiten in der Entwicklung von Entmischungssegregaten feststellen zu können. Werden metallische Mischkristalle dicht oberhalb ihrer Entmischungstemperatur homogenisiert und sehr langsam, z. B. etwa mit $1^\circ\text{C}/\text{min}$ Abkühlungsgeschwindigkeit, abgekühlt bis zur Ausscheidung, sodann abgeschreckt, dann findet man nach den Genannten bei den Substitutionsmischkristallen regellos punktförmige Ausscheidungen, bei den Einlagerungsmischkristallen dagegen schichtige Formen des Segregats, die typischen lamellaren, spindelförmigen Entmischungskörper, an denen kristallonomische Gesetzmäßigkeiten der Form und Anordnung leichter abgelesen werden können. Anders ausgedrückt: im ersten Falle anscheinend hohe Keimzahl bei feinster regelloser Verteilung und geringe Ausscheidungsgeschwindigkeit, im zweiten geringe Keimzahl, grobe Verteilung, hohe Geschwindigkeit. Doch zeigte sich schon, daß offenbar mit der Zeit die ersten Formen in die zweiten übergehen können, wenn auch dann

erheblich kleiner bleiben. So fragte denn A. SMEKAL (348) — wir vertraten diesen Gedanken auch schon in (36*) —, zugleich unter Berufung auf die erzmikroskopische Erfahrung der Mineralogen, mit Recht, ob nicht die erstgenannte Form nur die zeitlupenartig verlangsamte Wiederholung der Entmischung des zweiten Typus HANEMANNS sei. Wegen anderer Größenordnung der Ausscheidungs-Diffusionsgeschwindigkeit, wobei dann die Ausscheidungs- auf analoge Diffusionsgeschwindigkeiten zurückgehen. Es gilt nun diese zu erklären. SMEKAL versuchte, zu der notwendigen einheitlichen Deutung Wege anzubahnen.

Eine Begründung für die beobachteten Unterschiede versuchten HANEMANN und SCHRÖDER mit der Hilfsannahme, daß die ausgeschiedenen Atome bei den Einlagerungsmischkristallen entlang bestimmter Gitterrichtungen den Keimen direkt und bevorzugt zuströmen („Perfusionsrichtungen“), während bei der anderen Gruppe nur eine gewöhnliche ungeordnete und viel langsamere Diffusion durch einfachen Platzwechsel von allen Seiten in Betracht komme¹⁾. SMEKAL zeigte, daß solche Strömungsrichtungen in der von jenen benutzten Weise gar nicht in allen Fällen eindeutig sind, und hielt im Sinne der oben genannten Vorstellungsschwierigkeiten wegen der endlichen Ausdehnung der Atome und ihrer Wärmeschwingungen ein schnelles Strömen nach solchen geradlinigen Bahnen für schlecht vorstellbar. Zwar ist den gewählten Hauptströmungsrichtungen parallel dicht besetzten Gitterlinien von kleinem Parameter eine Bevorzugung zuzugestehen, auch bei der gewöhnlichen Diffusion, doch fehlt ihnen dann der „makroskopische“ Sinn, der ihnen von HANEMANN und SCHRÖDER in der weiteren Ableitung erteilt war.

Da an sich die Stoffzufuhr zu einem Entmischungskeim SMEKAL nur allseitig vorstellbar erscheint, kann nach ihm die Entstehung lamellarer Formen überhaupt nicht allein durch Diffusionsbetrachtungen verstanden werden. Er selbst entwickelte auf der Grundlage seiner Vorstellungen vom Kristallfehlerbau, indem die Ausscheidungsvorgänge selbst in Anbetracht der offensichtlichen Abhängigkeit von der Vorgeschichte des Wirtgitters als strukturempfindliche Eigenschaften anzusehen sind, die folgenden Möglichkeiten eines Verstehens:

SMEKAL will auch die Ausscheidung mit zu den strukturempfindlichen Eigenschaften rechnen, da sie von der mechanischen und chemischen Vorgeschichte des Materials abhängt. Daher wird schließlich das kristallographische Gerichtetsein der Endformen der Ausscheidung zum Gitter des Wirts mit Verformungsvorgängen in Beziehung gebracht. Der Entmischungsvorgang führt zu einer räumlich immer ungleichmäßigeren Dichteverteilung, diese zu inneren

¹⁾ Vgl. auch E. SCHEIL (Z. anorg. Chem. **211**, 249; 1933).

Spannungen, deren Auslösung an sich zunächst von der Ausscheidungs-geschwindigkeit abhängt, während die Form der Auslösung nun verschieden ist und vom Stoff in seiner geschilderten Eigenart abhängt. Sobald mit irgendeiner Verformung innere Gleitebenenbildung einsetzt, werden sich die Ausscheidungskeime längs ihnen scharen, reihenweise ansetzen, verfließen, was schließlich die typischen lamellaren Strukturen ergibt. Prüfbar ist die Folgerung, daß gerade bei Stoffen mit großer Verformungsfähigkeit vorzugsweise Ausscheidung längs Gleitflächen stattfindet, während solches bei spröden mehr nach Spaltebenen erfolge. Beispiele aus dem Gebiet der Metallographie scheinen SMEKAL dafür zu sprechen. Das reichliche Material der Erzminerale ist aber darauf noch nicht systematisch durchgesehen. Die der besprochenen Abhandlung beigelegten farbigen Tafelbilder von M. v. SCHWARZ über Entmischungs- und Verformungsvorgänge und ihre räumliche Verknüpfung an Siliciumkupfer werden von dem Genannten selbst noch nicht als ganz eindeutiger Beweis im Sinne der SMEKALSchen Hypothese gewertet.

Es muß von SMEKAL zugegeben werden, daß, wiewohl andere Möglichkeiten nicht aufgezeigt sind, aus den abgelesenen räumlichen Beziehungen nicht folgt, daß sie allein auf dem geschilderten Weg zustande kommen. Er kann auch nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, daß die gittermäßige Einstellung der Ausscheidung zum Wirt eine damit nicht zu begründende, ursprüngliche ist, von der ihrerseits die Entwicklung der inneren Spannungen als Vorstufe der eintretenden Verformungen abhängt.

Eine anschließende „Diskussion“ zwischen den beiden Forschern brachte in den wesentlichen Punkten keine Einigung zuwege. Ein sehr wichtiges Moment schien diese uns aber heraustreten zu lassen, die Frage nämlich, wieweit der Bindungszustand der Gitterteilchen von Bedeutung ist und wieweit die auf einem Gebiet gewonnenen Erkenntnisse ohne weiteres auf ein anderes übertragen werden dürfen. SMEKAL behauptete die Allgemeingültigkeit seiner allerdings sehr vorsichtig formulierten Aussagen; HANEMANN bezweifelte dies. Sind also wirklich Salzkristalle ohne weiteres „Modellstoffe“ für metallische Strukturen?

3. Früheste Bildungsstadien.

Die „Vergütung“ von Metallegierungen

Was wir mit Hilfe der gewöhnlichen Beobachtung, mittels gewöhnlicher Lichtwellen und auch ultravioletter, bei einer Entmischung erfahren, sind schon recht grobe Erscheinungen, die dann sichtbaren Kriställchen schon von erheblicher Größe. Alles Nichtwissen über das Gebiet kleinerer Dimensionen, in das bis zu einem gewissen Grade noch die röntgenographische Methode heute einzudringen vermag,

wurde im Grunde früher ersetzt durch die Theorie der Keimbildung. Für die Bildung einer kristallisierten Phase aus einer isotropen mag eine solche ausreichend sein. Es waren Fragen der Technik, die neuestens schnell erkennen ließen, daß dies bei den in Rede stehenden Erscheinungen nicht der Fall ist und daß ein Eindringen in die noch früheren Bildungsstadien jener Bereiche erforderlich ist, die zugeständenermaßen eine einfache Keimtheorie nicht beherrscht.

Das aus den experimentellen Untersuchungen der ersten Zeit gewonnene Bild war alles andere als klar und widerspruchsfrei und von keiner einheitlichen Theorie beherrscht. Das letztere ist auch heute noch in vielen Einzelheiten der Fall. Doch man erkennt schon, wie die verwirrende Mannigfaltigkeit von Erscheinungen nur durch die Abhängigkeit weniger einfacher Grundvorgänge von den Bildungsfaktoren hereingetragen ist, die bei den Reaktionen im festen Zustand in noch empfindlicherer Weise einwirken. Solche sind die Vorgeschichte des Materials, die Abschreckbedingungen (Geschwindigkeit, Temperatur) und die Anlaßbedingungen (Temperatur, zeitlicher Ablauf).

Zunächst gaben die Erscheinungen Veranlassung zur (mehr oder weniger klar und scharf durchgeführten) Scheidung in zwei Gruppen von Vorgängen, ganz analog den schon in (I) besprochenen Umwandlungen einfach stöchiometrisch zusammengesetzter Legierungsphasen. Man glaubte, die „einphasig“ verlaufenden, „stetigen“ von den „zweiphasigen“, „unstetigen“ Vorgängen trennen zu können. Die ersten verlaufen in „homogener“ Phase, d. h. während derselben ist innerhalb nicht zu großer Gitterbereiche stets nur eine Gitterform vorhanden, die stetig vom Ausgangs- in den Endzustand übergeht. Bei der anderen Gruppe sind während des ganzen Vorgangs diese beiden Zustände nebeneinander, „inhomogen“, vorhanden. Dieser Vorgang verläuft daher „wachstumsmäßig“: erst muß durch Diffusion ein Keim, gewissermaßen „spontan“, entstanden sein. Die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses ist aber klein; der Gesamtprozeß muß recht langsam verlaufen. Bei jenem ersten müssen offenbar „ganze Komplexe von Atomen ihre Lage nur wenig ändern, also eine Art Gleitbewegung ausführen, wobei viel kleinere Energieschwellen zu überwinden sind“. Die Wahrscheinlichkeit ist größer. Es bestehen demnach sog. „Zwischenzustände“. Man sprach auch von „homogenen“ und „inhomogenen“ Vorgängen¹⁾.

Diese Typen waren zunächst für jene genannten Umwandlungen geschaffen. Hier hatte U. DEHLINGER (79, 4*) eine Umwandlungs-

¹⁾ Von dem umfangreichen Schrifttum über die metallkundlichen Umwandlungs- und Vergütungsvorgänge wird nur ein geringer Bruchteil im Schriftenverzeichnis berücksichtigt.

kinetik für alle diese Ungleichgewichte der Zwischenzustände geschaffen, für die die Phasenregel nicht gilt, die aber thermodynamisch auf der Grundlage der freien Energie zu beherrschen schienen. Man vergaß, wie er bemerkte, bei grundlosen Meinungsstreitigkeiten über „Umwandlungsmechanismen“ oft die thermodynamische Begründung auch der Gleichgewichtslehre, daß ein und dieselbe Reaktion verschieden ablaufen kann. Sinngemäß erfolgte aber auch ihre Übertragung nun auf die Entmischungen¹⁾.

Im Grunde handelt es sich dabei nun immer um zwei Teilvorgänge, die man formal trennen und unterscheiden kann, einen diffusionsartigen Vorgang und die Gitteränderung des Mischkristalls. Man würde wohl zunächst ein „Parallelgehen“, d. h. engste zeitliche Verbindung beider erwarten. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall. Und es ist gerade die jeweils besondere Art der zeitlichen Koppelung dieser beiden Teilvorgänge je nach den Bildungsbedingungen, die das wirkliche Erscheinungsbild in einem gegebenen Beispiel bestimmt. Bei den Umwandlungen läuft die Gitteränderung meist schneller ab als die Diffusion; daher entstehen dort überhaupt die eigenartigen und oft strukturell charakteristischen Zwischenzustände. Bei den Ausscheidungsvorgängen scheint es meist umgekehrt. Dies wie überhaupt die Abhängigkeit des Ablauftypus von den Bildungsbedingungen, sonderlich der Temperatur, hat die Theorie zu erklären. DEHLINGER läßt die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit vollständig bestimmt sein durch die qualitativ schon aus der Atomstruktur angebbare freie Energie der Zwischenzustände, die immer größer ist als die des Endzustandes.

In diesem Sinne brachte neuerdings präzisierter F. WEIBKE (413) auf Grund einer statistischen Untersuchung über die Bronzen einen Gesichtspunkt aus der BILTZschen Raumchemie herein. Er meinte festzustellen, daß außer der Übersättigung der Volumenfaktor von Bedeutung sei. Vergütung ist danach bei übersättigten Mischkristallen nur zu erwarten, sofern die Volumina des die Struktur bestimmenden Metalls und des Partners stark voneinander abweichen. Als markantes Beispiel etwa gegenüber dem System Cu-Be nannte er das System Cu-Si, in dem die beiden Elemente in der α -Phase fast die gleichen Volumeninkremente besitzen.

¹⁾ U. DEHLINGER (81a) versuchte den Nachweis der Möglichkeit und die Kennzeichnung einmal mittels der „Reaktionsordnung“, d. h. der Zahl der statistisch unabhängigen Ereignisse, die gleichzeitig eintreten müssen, damit die Reaktion fortschreitet. Bei den stetigen Vorgängen brauchen dann nach ihm nur die Atome der einen, in geringer Zahl vorhandenen Art sich zu bewegen, um das neue Gitter zu bilden; bei der anderen Gruppe wandern auch die anderen nach anderer Richtung hin. Die Reaktionsordnung sei danach bei den ersteren dann nur halb so groß wie bei den zweiten; entsprechend seien jene also wahrscheinlicher.

Die Frage ist dann für das Erscheinungsmäßige der Dinge einfach die: Wie schnell liefert die Diffusion, quasi „spontan“, Keime der auszuscheidenden Phase, die weiter induzierend wirken, während stückweise offenbar das alte in das neue Restgitter übergehen muß; oder kann das „vorbereitende Stadium“, wie wir es jetzt nennen wollen, zeitlupeartig genügend gestreckt sein, um definierte, u. U. strukturell abweichende Zwischenstufen, die der Beobachtung zugänglich sind, zu schaffen?

Röntgenographisch sollte theoretisch dann der folgende deutliche Unterschied zu beobachten sein. Beim einphasig verlaufenden Vorgang sollten neue Zwischenlinien eines Gitters auftreten, das weder dem Ausgangs- noch dem Endzustand gleich ist. Bei der anderen

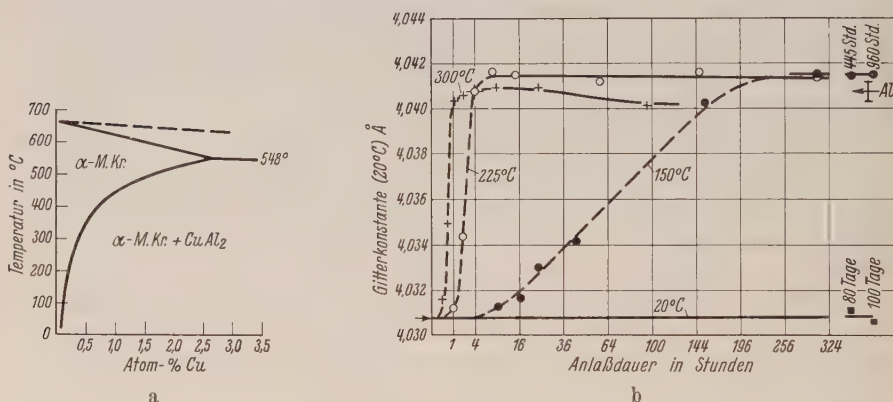


Abb. 13. a) Teildiagramm des binären Systems Al—Cu zur Erläuterung der Möglichkeit von Übersättigung eines Cu-armen Mischkristalls und von Ausscheidungshärtung. b) Änderung der Gitterkonstanten einer Cu—Al-Legierung mit 5 Gew.-% Cu beim Anlassen auf verschiedene Temperaturen (aus STENZEL-WEERTS).

Art sollten sich beide Gitter nebeneinander während des ganzen Verlaufs abbilden und nur kontinuierlichen Intensitätswechsel ihrer Interferenzen zeigen. — Die Beobachtungsergebnisse sind im allgemeinen, stark bedingungsabhängig, weniger eindeutige. Am klarsten wären die Verhältnisse an Einkristallen zu überblicken; leider liegen solche Messungen nicht sehr zahlreich vor. Erschwerend kommt hinzu, daß schon in Anbetracht der geringen, zur Ausscheidung zu bringenden Menge die Gitterkonstantenunterschiede des ursprünglichen und des neuen Mischkristalls sehr geringe sind und nur mittels Präzisionsmethoden überhaupt sauber verfolgt werden können. Als Beispiel sei der Verlauf der Gitterkonstantenänderung einer Cu-Al-Legierung mit 5 Gew.-% Cu bei verschiedenen Anlaßtemperaturen einer Arbeit von W. STENZEL und J. WEERTS (360) entnommen (Abb. 13 b). Man ersieht

hieraus auch, daß trotz der erheblichen Übersättigung eine Entmischung bei Raumtemperatur überhaupt nicht in Gang kommt.

Kürzlich gab G. MASING (250) einen kurzen Überblick der Grundlagen in einer klaren, für unsere Zwecke recht geeigneten Darstellung, der wir in einigem hier folgen wollen. Es ist dabei zweckmäßig, auch die erste Stufe einer einfachen Mischkristallumwandlung zu behandeln.

Die Vorgänge im Gleichgewichtsfall sind ja so (Abb. 14), daß sich aus einer Legierung X ein Kristall Y ausscheidet, der wächst, wobei der Konzentrationsausgleich durch Diffusion erfolgt. Im Verlauf der Umwandlung besteht also ein Konzentrationsgefälle. Wie ist es aber beim Beginn, d. h. wie verläuft die erste Keimbildung? Eine Antwort von F. WEVER und H. LANGE (418) war die, daß thermische Schwankungen gelegentlich Gebiete der Zusammensetzung Y oder doch näher Y ergeben, d. h. ohne Konzentrationsänderung, „lediglich durch Umordnung der Struktur“. Ihr schloß sich MASING an. Eine zweite ganz andersartige Möglichkeit, die Entstehung auf Grund wirkender Affinitätskräfte, hält er, mindestens in der Nähe des Gleichgewichts, nicht für gegeben, weil dadurch doch nur zu kleine und somit jedenfalls instabile Keime zustande kommen können. MASING schrieb der genannten Vorstellung Allgemeingültigkeit zu, daß also „eine Keimbildung in der Nähe des Gleichgewichts, insbesondere auch im Gebiet des lebhaften thermischen Platzwechsels, ohne Konzentrationsänderung erfolgt“.

Durch Überlegungen mittels des thermodynamischen Potentials zeigte er weiter, daß die Vorstellung thermodynamisch erlaubt sei, daß zuerst nicht einmal ein Keim der Zusammensetzung Y entstehe, sondern von einer gewissen mittleren Zusammensetzung (links von Z, Abb. 14) zwischen Ausgangs- und Endzusammensetzung, daß diese Darstellung für eine heterogene Umwandlung also nicht in Widerspruch mit der Phasenregel sei. Der Keim Z hat zwar eine beschränkte Lebensdauer, da er X gegenüber metastabil ist; doch kann er als Keim für eine weitere Kristallisation, etwa von Y, wirken. Insgesamt fehlt also das heterogene Zwischengebiet der $\alpha + \beta$ -Mischungen, sofern der Platzwechsel, d. h. Änderung der Phasenzusammensetzung, während der Umwandlung verboten ist. „Eine solche Mischung verhält sich also wie ein Einstoffsystem.“ Dies ist übertragbar auch auf die Ausscheidung einer reinen Komponente A aus einer homogenen Mischphase ($A_x B_y$). A braucht nicht unmittelbar zu entstehen.

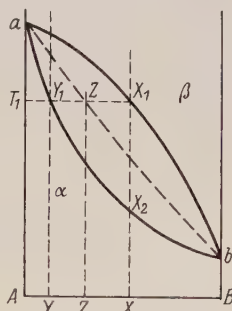


Abb. 14. Schema einer Mischkristallumwandlung $\beta \rightleftharpoons \alpha$ (nach MASING).

Hinsichtlich des atomistischen Mechanismus nun, der zu einer orientierten Anordnung dieser Ausscheidungsprodukte führt — es ist gut, daß, wie MASING (a. a. O.) betonen muß, auch in der Metallkunde diese Erkenntnis nun eine allgemeingültige geworden scheint¹⁾ — lassen sich dann nach MASING die folgenden Überlegungen anstellen. Wenn der Übergang eines Raumgitters in ein anderes sich durch homogene Deformation darstellen läßt, so werden die Zwischenzustände wahrscheinlich auch wirklich durchlaufen. „Jede andere Lage ist nämlich thermodynamisch noch unbeständiger und daher unwahrscheinlicher.“ Ganz sicher ist dies z. B. für Martensit festgestellt. Gleiches ist der Fall für die Umwandlung der Legierung AuCu (vgl. (I), S. 144).

Im System Cu-Zn scheint sich die α -Phase (Γ_c') aus der Cu-reichen β -Phase (Γ_c'') mit geordneter Verteilung abzuscheiden, wie röntgenographisch und mikroskopisch M. STRAUMANIS und J. WEERTS (364) an Einkristallen verfolgten. Schöne Strukturbilder mit orientierten Ausscheidungssegregaten wurden entwickelt. Der Vorgang ist insofern temperaturabhängig, als diese Umklappung (entsprechend der modellmäßigen Beschreibung als Schiebung) bei starker Unterkühlung und hoher Übersättigung (Anlassen auf niedere Temperatur) anscheinend „momentan“ für größere Bereiche erfolgt — plattige Ausscheidungen ergebend, dagegen bei höherer Temperatur geregelte Wachstumsformen größerer Lagenmannigfaltigkeit entstehen, zusammenhängend mit Orientierung und Anordnung der „Keime“ — stäbchenförmige Ausscheidungen.

Für eine größere Zahl eutektoider Legierungen des Kupfers (β -Phase) hat sich heute Entsprechendes verwirklichen lassen (vgl. F. WEIBKE (413)). Schliffbilder von Legierungen, die aus dem Homogenitätsbereich solcher Phasen abgeschreckt wurden, zeigen im allgemeinen martensitähnliche nadlige Beschaffenheit, kurz bei tieferen Temperaturen angelassene oder langsam abgekühlte dagegen „eutektoides“ Gefüge; erst länger dauerndes Tempern verschafft auch hier den Eindruck deutlich gesetzmäßiger Orientierung der Gefügeelemente.

Auf die Thermodynamik zurückkommend, ist mit MASING scharf zu betonen, daß, weil ein Keim bei seiner Bildung kontinuierlich Zwischenzustände durchlaufen muß, daraus nicht, wie es geschehen ist, geschlossen werden darf, daß die Umwandlung nun kontinuierlich ablaufe, ohne daß Ausgangs- und Endzustand nebeneinander beständen. Im Gleichgewicht vollzieht sich die Umwandlung zweiphasig. Ein exakter Gegenbeweis ist nie erbracht. Doch scheint es theoretisch nicht ausgeschlossen, daß Umwandlungen

¹⁾ S. KONOBEJEWSKI (a. a. O.) leitete sie aus dem Prinzip der minimalen Grenzflächenenergie her. So ist die Verzerrung beider Gitter am geringsten.

in größerer Entfernung vom Gleichgewicht einphasig vor sich gehen (U. DEHLINGER (4*), vgl. I, S. 146)).

Der Fortgang der Umwandlung nach Bildung der ersten Keime verläuft im einzelnen noch genügend verschieden, um die Meinungsverschiedenheiten auf Grund scheinbar widersprechender Beobachtungen aufrecht zu erhalten. Schon je nachdem es sich um den Typus eines eutektoiden Zerfalls wie bei der Perlitbildung oder um die einfachere Ausscheidung einer Kristallart aus einem übersättigten Mischkristall handelt, wird das erscheinungsmäßige Bild ganz verschieden sein können. Für diesen zweiten Fall erwartet z. B. MASING die durch Diffusion erfolgende, allmähliche Verschiebung des Mischkristalls (für t^0) gegen A hin (Al in Abb. 13 a), nachdem zunächst Keimbildung von B (CuAl_2) erfolgte und deren Wachstum eingesetzt hat, nicht etwa die diskontinuierliche Bildung der Gleichgewichtszusammensetzung (schon weil ja wegen des Konzentrationsganges der Übersättigungs- und Unbeständigkeitsgrad geringer wird). Dies ist experimentell auch beobachtet bei der Ausscheidung von CuAl_2 aus mit Cu übersättigtem Al, bei der von Cu aus mit Cu übersättigtem Silber. Demgegenüber wurde röntgenographisch in einer anderen Untersuchung an diesem zweiten System von N. AGEW, M. HANSEN und G. SACHS (1) bei vielkristallinem Silber X und Y, der im Gleichgewicht gesättigte Mischkristall der Endkonzentration, nebeneinander nachgewiesen; Zwischenkonzentrationen wurden nicht gefunden, mögen aber vielleicht in nur zu geringen Mengen vorhanden gewesen sein. Auch bei Gold-Nickel-Legierungen nach W. KÖSTER und W. DANNÖHL (207), wo sich an einem Mischkristall α eine Entmischung in $\alpha_1 + \alpha_2$ vollzieht, wurden von Anfang an α_1 und α_2 nebeneinander im Röntgenbild nachgewiesen. Daher bezeichneten die Genannten den Vorgang beispielsweise auch als eine „mikroskopisch inhomogene Warmaushärtung“.

Doch ist hier hinzuzufügen, daß schon P. WIEST an gegossenem Einkristall und dann U. DEHLINGER und P. WIEST (vgl. 422) auch für gegossene Vielkristalle im gleichen System Ag—Cu durch eingehende röntgenographische Verfolgung des Vorgangs nur immer ein Gitter im Röntgenogramm fanden, was sie als einphasige stetige Ausscheidung deuteten. Es ist in Wahrheit eine Korngrößenfrage. Es besteht nur ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Ausscheidung: die Diffusion erfolgt im Einkristall langsamer. Später wurde dies zugleich mikroskopisch und röntgenographisch durch weitere Experimente ergänzt von H. BUMM (61) und hierbei auch die Ursache aufgedeckt. Es zeigte sich, daß zwar Silber ausgeschieden wird, während die Gitterkonstante bis auf die von Kupfer (fast rein) absinkt, jedoch auf keine Weise zu beobachten ist. Es wurde aber sichergestellt, daß es nur hochdispers verteilt bleibt, so daß seine Teilchen tatsächlich kleiner als 10^{-7} cm größenordnungsmäßig

sein müssen. Durch geeignete Wärmebehandlung während langer Zeiten läßt sich schließlich eine kolloide Ballung bewerkstelligen. Das Interessante daran ist, daß diese Silberteilchen also gerade nicht wie „Keime“ katalytisch auf weiteren Stoffansatz wirken und diesen besonderen Zustand der Übersättigung schnell beseitigen.

Den atomistisch diskontinuierlichen Ablauf jener zweiphasigen, d. h. angeblich von vornherein zweiphasigen Umwandlungen, wie er den Röntgenbefunden entnommen wird, hält G. MASING (a. a. O.) demgemäß mit Recht nur für vorgetäuscht, wenn andererseits auch, wie er sich zugleich mittels weiterer Überlegungen auf Grund des thermodynamischen Potentials nachzuweisen bemüht, ein solcher thermodynamisch einwandfrei möglich erscheint.

Eine Aufklärung mag in der Tat in den mikroskopischen Gefügebildern gesehen werden. Die von ihm gegebenen der Gold-Nickel-Legierungen (nach 207) erinnern sehr an die von BUMM gezeigten Bilder. Man sieht nebeneinander zerfallene und noch unzerfallene Anteile. Der Zerfall verläuft offenbar in gewissen Teilen verhältnismäßig schnell zu Ende, während er in anderen noch gar nicht begonnen scheint. Es sind offenbar die Korngrenzen, wo er beginnt. Selbstverständlich muß dann das Röntgenogramm Anfangs- und Endzustand nebeneinander zeigen, ohne, viel zu unexakt, nachweisen zu können, daß Zwischenzustände wirklich fehlen. Auf alle Fälle soll man sich jedenfalls hüten, aus derartigen Beobachtungen alsbald zu weitgehende Schlüsse auf atomistische Vorgänge zu ziehen. Auf weitere Einzelheiten vieler diesbezüglicher Arbeiten kann hier nicht eingegangen werden. Eine gewisse Erweiterung ergibt sich notwendig noch bei der Besprechung der Festigkeitseigenschaften und der ihrer praktischen Bedeutung.

Immerhin ermöglichte die gleichzeitige röntgenometrische Untersuchung angelassener Materialproben mit ihren wiederkehrenden charakteristischen Effekten und die Messung verschiedener Eigenschaften in ihrem eigenartigen und anomalen Gang bei einem derartigen „Vergütungsprozeß“ eine für weiteres brauchbare Theorie der Vorgänge. Eine Linienverbreiterung auf den Pulverdiagrammen war nur durch elastische Verspannung des Gitters zu deuten; hohe Dispersität der Kristalle oder Entstehung eines Konzentrationsgefälles im übersättigten Mischkristall ließen sich ausschließen (vgl. MASING, a. a. O. und (221)). Es ist das eine Form der Gitterverzerrung, die einem normalen Mischkristall nicht zukommen kann. Die vergleichende Intensitätsmessung (HENGSTENBERG, MARK, WASSERMANN) beim abgeschreckten, beim ausgehärteten und beim geglühten Material ergab Folgendes: Der Intensitätsabfall nach höheren Ordnungen der Linien als Folge der Störungen des Gitters bei Mischkristallen ist beim ersten richtig vorhanden; während der Vergütung zeigt sie eine

geringe Abnahme, daneben nimmt auch die Untergrundschwärzung (Streustrahlung) an Intensität ab wie auch die Linienschärfe wieder zu. (Bei gelagertem Metall konnte eine Erhöhung der Intensität der Linien beobachtet werden, doch die Gitterkonstante erlitt noch keine nachweisbare Änderung.) Es zeigen sich also im Anfang keine anderen Störungen als die vermehrten des Mischkristallgitters. Die Verspannung geht auf das durch Diffusion geschaffene Vorhandensein einer großen Zahl genügend großer Raumgitterbereiche abweichender Parameter, d. h. verschiedenen Gehalts an Fremdmetall, zurück. Es ist der Übergang von einer vollständig regellosen zu einer regellos inhomogenen Verteilung. Diese Verteilung ist nach DEHLINGER überhaupt thermodynamisch stabiler als die gleichmäßige; der Platzwechselvorgang muß in dieser Richtung gehen, kann daher durch die gewöhnliche (FICKSche) Diffusionsgleichung nicht beschrieben werden.

J. HENGSTENBERG und G. WASSERMANN (163b) hatten angenommen, daß zwischen den Teilbereichen keine Kohärenz für die Röntgenemission bestehe; auf Grund der Konstanz der Gitterdimensionen aber glaubte später U. DEHLINGER (4*) gitterdynamische Kohärenz annehmen zu müssen. Er belegte dies auch rechnerisch. Um hiervon einen anschaulichen Eindruck zu vermitteln, sei in Abb. 15 nach DEHLINGER dargestellt und nachgeholt (vgl. Teil I), wie man sich den bei der Umwandlung von AuCu auftretenden Zwischenzustand in diesem Sinne vorzustellen hat. Die Gitterkonstante eines solchen Bereichs wird nach ihm bestimmt durch die über den ganzen gemittelte Konzentration des Fremdatoms und ist als von etwaigen Konzentrationsunterschieden in ihm unabhängig vorzustellen. Man muß dann nur wissen, welcher Bruchteil der Fremdatome in der Zeiteinheit das Mischkristallgitter verläßt. Bei höheren Temperaturen gelingt es dann anscheinend eher, wie sich dies erst später an dem System Al—Cu zeigte (G. WASSERMANN und J. WEERTS (409), charakteristische, auch strukturell spezifische, einige Zeit metastabil haltbare Zwischenzustände des Gitters zu bekommen. Diese durch Diffusion erfolgende inhomogene Verteilung der Atome bedeutet nun, allgemeiner ausgedrückt, für gewisse Bereiche eine „Sammlung“ der zur Ausscheidung gelangenden

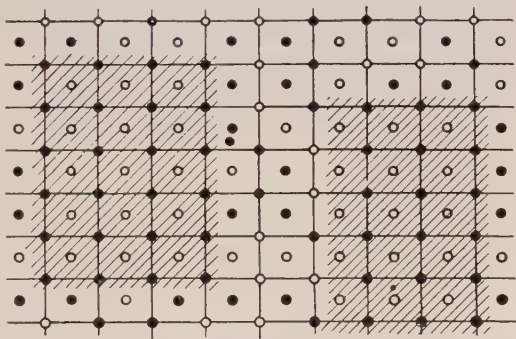


Abb. 15. „Zwischenzustand“ bei der Umwandlung des Mischkristalls AuCu in die tetragonale regelmäßige Atomverteilung (nach DEHLINGER-GRAF).

Abb. 15 nach DEHLINGER dargestellt und nachgeholt (vgl. Teil I), wie man sich den bei der Umwandlung von AuCu auftretenden Zwischenzustand in diesem Sinne vorzustellen hat. Die Gitterkonstante eines solchen Bereichs wird nach ihm bestimmt durch die über den ganzen gemittelte Konzentration des Fremdatoms und ist als von etwaigen Konzentrationsunterschieden in ihm unabhängig vorzustellen. Man muß dann nur wissen, welcher Bruchteil der Fremdatome in der Zeiteinheit das Mischkristallgitter verläßt. Bei höheren Temperaturen gelingt es dann anscheinend eher, wie sich dies erst später an dem System Al—Cu zeigte (G. WASSERMANN und J. WEERTS (409), charakteristische, auch strukturell spezifische, einige Zeit metastabil haltbare Zwischenzustände des Gitters zu bekommen. Diese durch Diffusion erfolgende inhomogene Verteilung der Atome bedeutet nun, allgemeiner ausgedrückt, für gewisse Bereiche eine „Sammlung“ der zur Ausscheidung gelangenden

Fremdatome; es ist das erste „vorbereitende Stadium“ einer Entmischung. Nach DEHLINGER sind dabei naturgemäß die Grenzen dieser Bezirke die weiteren „Sammelpunkte“ der auszuscheidenden Atome; ihre Größe bliebe erhalten. (Auch hier spielt das gegebene Ausgangskorn mit seinem Einfluß herein!)

Schon früher entwickelte G. TAMMANN grundlegende ähnliche Vorstellungen und hob die wesentlichen Punkte derartiger Vorgänge in (372) hervor. Als notwendige Vorbedingung kennzeichnete er nochmals die Übersättigung an der auszuscheidenden Phase. Den atomistischen Verlauf im Anfang dachte er sich als eine Sammlung der zugehörigen Atome längs bestimmter Gittergeraden, die sich schließlich in gewisser Weise nachbarlich scharen, hin und wieder noch unterbrochen und am unmittelbaren Kontakt gehindert durch Restteile des Wirtgitters. Diesem räumlichen Fadengitter schrieb er noch die Fähigkeit zu schrumpfen zu, wie es sogar an mikroskopisch großen Zementitnadeln in der Nähe der Temperatur der Perlitbildung im Ferrit beobachtet sein sollte. Diese ermöglicht nach TAMMANN dann die „Koagulation“, das Auftreten mikroskopisch sichtbarer, mehr oder weniger rundlicher Teilchen, die Abtrennung einer besonderen Phase, eines „Keims“.

Die charakteristischen Eigenlinien der ausgeschiedenen Kristallart treten entsprechend spät auf, natürlich um so früher, bei je höherer Anlaßtemperatur der Prozeß abläuft. Treten sie auf, ist aber mikroskopisch noch nichts von Ausscheidung zu sehen (E. SCHMID und G. WASSERMANN (334)). Im System Al—Cu ist es die Verbindung CuAl_2 .

Diesen Beobachtungen entsprechend wird häufig mehr eine „Warm-“ einer „Kalt“vergütung gegenübergestellt und dann scheinbar bei der zweiten die inhomogene, deutlich zweiphasige, bei der ersten die homogene aufgefunden. Feinere Untersuchung lehrt erklärlicherweise immer, daß beide miteinander im Kornaggregat verbunden sind (vgl. oben), d. h. einige Körner schon Ausscheidung zeigen, andere noch im ersten homogenen Sammlungsstadium zurückgeblieben sind. Daß der zweite wachstumsmäßige Prozeß von Korngrenzen seinen Ausgang zu nehmen scheint, werden wir auch erwarten.

Die Aufstellung der genannten scharfen Typen schuf auch hier Gates. Daß sie aber genetisch miteinander verknüpft sind und nur je nach den Bildungsbedingungen für die Beobachtung getrennt oder untrennbar verknüpft erscheinen müssen, wird mehr und mehr in Wort und Schrift zum Ausdruck gebracht. Davon hängt ja auch die Ausbildung deutlicher Zwischenzustände überhaupt ab. Als schönes Beispiel verwies kürzlich U. DEHLINGER (81b) in diesem Sinne auf die Perlitbildung aus Austenit. U. DEHLINGER führte da an und zeigte durch die hier reproduzierten Bilder (Abb. 16) schematisch, wie sich bei hoher Abkühlungsgeschwindigkeit der

Zwischenzustand des Martensits bildet, bei geringer dagegen unmittelbar das zweiphasige Gemenge von Ferrit und Zementit. Ein Analogon bieten offenbar die Umwandlungsvorgänge in der β -Aluminiumbronze (G. WASSERMANN (408), U. DEHLINGER (80)). Mit der Vorführung dieses Beispiels sei hier zugleich zum Ausdruck gebracht, daß die sinngemäße Übertragung der vorgetragenen Anschauungen auch auf diesen und die anderen eingangs genannten Unterfälle zu erfolgen hat. Nur der Einfachheit der Darstellung halber wurde der Gedankengang im wesentlichen an dem einfachsten Fall der Ausscheidung aus übersättigtem Mischkristall entwickelt.

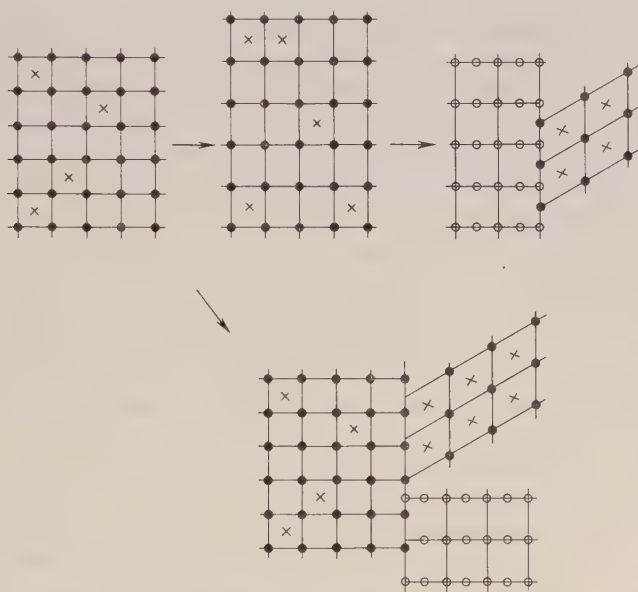


Abb. 16. Schematische Darstellung der Abhängigkeit einer Umwandlung von der Abkühlungsgeschwindigkeit (nach DEHLINGER); Beispiel die Perlitbildung aus Austenit. Oben: bei schneller Abkühlung Weg über den Zwischenzustand des Martensits; unten: bei kleiner Geschwindigkeit unmittelbare Bildung des Gemenges von Ferrit und Zementit.

Indem wir die in Einzelheiten z. T. hypothetisch bereits weiter entwickelten Vorstellungen zur Kinetik und Dynamik der Zwischenvorgänge, die aus der ersten Sammlung der ausgeschiedenen Atome nun zur „Keimbildung“ führen, nicht weiter verfolgen, fassen wir als Ergebnis kurz das Folgende zusammen — eine Vertiefung und Bestätigung liefert die spätere Betrachtung des Eigenschaftsverhaltens bei einer Ausscheidung. Der Ausscheidungsvorgang kann zerlegt werden in drei Teilabschnitte, eine erste Ordnung oder Sammlung der Atome, die Keimbildung und das Wachstum der Keime oder

Koagulation, Ballung zu größeren Teilchen. Die äußeren Bildungsfaktoren in ihrem wechsellvöll zu wählenden Zusammenspiel bestimmen bei gegebenem Material die Art der Koppelung der Teilvorgänge und ergeben damit das vielgestaltige Bild der Vergütungserscheinungen; nur selten wird es gelingen, die einzelnen im allgemeinen ineinandergreifenden Stadien voneinander abzutrennen. Ergeben gleiche Bedingungen bei verschiedenem Material naturgemäß nicht das gleiche, so dokumentiert sich hierin reiner der stets auch sonst maßgebende Einfluß des chemischen Charakters der beteiligten Atomarten (Affinitäten).

Der Vollständigkeit halber sei daran erinnert, daß ähnliche Vorgänge bei den Versuchen einer Homogenisierung und einer Wiedermischung in binären (bzw. ternären) sulfidischen Systemen sich ereignen (vgl. S. 426). Wegen des ganz anderen lagerstättenkundlichen und minerogenetischen Interesses wurden bisher dort jedoch nur Ausgangs- und Endzustand (mit deutlichen „Entmischungsstrukturen“) jeweils beobachtet und dem Zwischenablauf in den Einzelheiten keine Aufmerksamkeit geschenkt.

Was schließlich heteropolare Strukturen anbetrifft, so ist bei den wenigen vorhandenen Untersuchungen, wiewohl gerade in Anbetracht der geringen Diffusionskoeffizienten eine besonders lange Zeit dafür erwartet werden konnte, kein „homogenes“ Stadium „innerer Entmischung“ herausgetreten und durch Beobachtungen verfolgt. Genannt seien da zunächst etwa die wichtigen Untersuchungen von S. KOZU und GEN. (214) über die Homogenisierung von Feldspäten.

Dahin gehören dann auch die Ausscheidungen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die man beim Tempern der Spinelle mit Tonerdeüberschuß, die ja als reguläre γ -Tonerde in fester Lösung enthaltend vorgestellt werden, erhält, wie insbesondere aus den Untersuchungen von F. RINNE (I, 80) bekannt wurde. Obwohl die geometrischen Lagebeziehungen die auch aus dem bekannten Verhältnis von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 zu erwartende sind, daß (0001)//(111), wird doch als Einlagerungsebene der nach ultramikroskopischen Messungen als stark von der Kugelform abweichend erkannten Teilchen {113} angegeben. Die besonderen Gründe sind wohl strukturell noch nicht durchdiskutiert. Im LAUE-Diagramm waren dann schon neue, fremde Beugungsflecken nachzuweisen. — In einem späteren Stadium der Sammelkristallisation (etwa 24 Stunden) werden gelblichrote Flecken und Bänder, die die Steine undurchsichtig machen, beobachtet. Diese Einlagerungen können dann schon auf gewöhnlich optischem Wege als α -Korund erkannt werden; diese Teilchen sind auch mit (0001)//(111) eindeutig eingelagert. Das erste, feinstdisperse Ausscheidungsstadium ist nach RINNE wohl γ -Tonerde, die erst im weiteren Verlaufe umsteht.

Anhangsweise noch einige Worte über sekundäre Veränderungen, die innerhalb primärer anomaler Mischkristalle bei Bedingungsänderungen vor sich gehen und in manchem äußerlich Entmischungen ähneln.

Manche Umwandlungsvorgänge beruhen wie beispielsweise bei angefärbten Salmiakten darauf, daß die primär zur Ausscheidung gezwungene metastabile Phase bei Temperaturänderungen in diesem Spannungszustand nicht mehr gehalten zu werden vermag und sich zersetzt. Eine andere Möglichkeit ist die, daß eine an sich stabile Phase unter anderen p-T-Bedingungen als denen der Bildung chemische Reaktionen, u. U. mit der anderen Komponente des anomalen Mischkristalls, eingeht und neue Kristallarten bildet, vielleicht oder wahrscheinlich auch wieder in orientierter Lagerung zum Ursprungsgitter. In manchen Mineralien sulfidischer Natur mag Derartiges Platz greifen.

Nach den Erwägungen von K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (vgl. S. 209) sollten möglicherweise bloße Änderungen der p-T-Bedingungen solche des Dispersitätsgrades der Gastkomponente hervorrufen, indem das System jeweils einem Gleichgewichtszustand zustrebt wie bei echten Mischkristallen durch Entmischung oder umgekehrt Homogenisierung. Was an derartigen Veränderungen aus dem Gebiete der Molekülgitter, bei denen wegen der relativ schwachen Gitterkräfte einer inneren Diffusion wohl besonders geringe Hemmungen bereitet werden, bekannt ist, verläuft allerdings entgegen den Erwartungen der Genannten. Es handelt sich um die von P. GAUBERT und G. TAMMANN mit F. LAASS beobachteten Erscheinungen, die schon früher kurz beschrieben sind und deren Deutung umstritten scheint. Sie bestanden bekanntlich darin, daß innerhalb einer farblosen Wirt-eine farbige Gastkomponente gerade mit steigender Temperatur eine Sammelkristallisation zeigte, womit teilweise eine völlige Entfärbung, ja z. T. Reinigung mit Anreicherung an den Korngrenzen verbunden schien. Während TAMMANN die Erscheinung dem Schmelzen eines Eutektikums verglich, sprach GAUBERT direkt von einer „Entmischung“ und verglich so den Vorgang ganz den hier vorher behandelten, was angesichts des Mangels jeglicher chemischer Reaktion nicht angängig scheint.

C. Die Eigenschaften anomaler Mischkristalle

Einlagerungen in einem Kristall müssen dessen Eigenschaften beeinflussen. Doch gewinnt dies Bedeutung erst von einem gewissen Dispersitätsgrad an. Eine „Rutil-in-Quarz“-Erscheinung (H. E. BUCKLEY (55)) ist für die Physik des einzelnen Quarzes beispielsweise zwar nicht ganz belanglos, für die der Art jedoch völlig uninteressant. Erst die mehr oder weniger systematische Erzeugung chemischer

Kristallbaufehler hat Bedeutung. Man muß untersuchen, inwiefern und wieweit die Eigenschaften solcher Mischkristallisationen sich systematisch von denen der reinen Wirtkristalle unterscheiden. Es ist ferner wichtig zu wissen, ob und in welcher Weise die praktisch ermittelten Eigenschaften je nach Einbauart verschieden sind und wieweit sie etwa auch theoretisch begründet und vorausgesagt werden können.

Die Erörterungen dieses Abschnitts zerfallen demgemäß bei jeder Eigenschaft im Grunde in zwei Teile. Einmal wird möglichst herauszuschälen versucht, was nach der Theorie an Eigenschaftsänderungen, gemessen an denen der reinen Kristalle, für anomale Mischkristalle alsbald verglichen mit echten Mischkristallen oder „adsorptivem Einbau“ zu erwarten steht. Dies wird dann mit der Erfahrung verglichen. Die Diskussion des einen oder anderen Teiles wird sich dabei nicht immer scharf trennen lassen. Wo Daten knapp sind oder fehlen, konnte auch von einem Eingehen auf Theoretisches derzeit noch abgesehen werden. Im ganzen kam es überhaupt mehr darauf an, zu zeigen, was das bisherige Material zur Entscheidung der immer wieder auftauchenden Frage nach dem Wesen des Einbaus einer Fremdkomponente überhaupt beiträgt.

1. Verhalten bei Röntgendurchstrahlung

Die Struktur eines Wirtkristalls erleidet durch die Einlagerung eines Fremdstoffs Störungen oder Unterbrechungen, deren einzelne Typen bereits bei der Besprechung der Wachstumskinetik aufgezeigt sind. Hier wäre noch zu untersuchen, wie sich dies nun auswirkt hinsichtlich einer Durchstrahlung mit Röntgenstrahlen, ob und welche Änderungen und Komplikationen in den Röntgenogrammen auftreten: benutzt man doch dieses Hilfsmittel heute allseits gern als Kriterium für das, was im gegebenen praktischen Fall vorliegt.

Molekulardisperse Einlagerung von Gitterbausteinen führt zu räumlichen Anordnungsstörungen, wie wir sie im Teil I bei den echten Mischkristallen bereits besprochen. Ihren Röntgeneffekt lernten wir dort auch kennen. In zweierlei Hinsicht sei an ihn kurz erinnert: erstens an die verschobene Lage an sich scharf bleibender Interferenzen und die Möglichkeit der erlaubten Auffassung von einer „ausgeglichenen“ Struktur „mittlerer“ Gitterdimensionen (Abb. 1d), wie sie aber sicherlich nicht vorhanden ist, wie sie jedoch in Anbetracht der Kleinheit der kohärenten Bezirke in der summarischen Wirkung vorgetäuscht wird. Zweitens denke man an die Abhängigkeit dieser mittleren Konstanten vom Konzentrationsverhältnis der Komponenten. — Der Einbau einer zweiten Komponente hatte eine Empfindlichkeitsschwelle des Röntgennachweises, gemessen an

ihrer Konzentration. Eine solche muß nun auch bei den anomalen Mischkristallen bestehen. „Verunreinigungen“ im üblichen Sinn werden daher überhaupt nicht nachgewiesen werden können. Das betrifft leider die Mehrzahl aller praktisch vorkommenden Fälle ¹⁾.

In diesem Sinne sind auch bisher alle Bemühungen vergeblich gewesen. Anomale Mischkristalle — genauer das, was man für sie halten durfte — gaben stets nur das unveränderte Diagramm des Wirts, nach Lage und relativen Intensitäten der Interferenzen (z. B. 76, 106, 108, 145, 268).

Erwähnt wurde bereits in Teil I, daß Mischsysteme vom Typus $\text{BaSO}_4 - \text{KMnO}_4$ röntgenographisch sich ganz wie echte Mischkristalle verhielten. Andererseits ist auf Grund der wachstumsenergetischen Überlegungen nach der STRANSKISCHEN Theorie nahegelegt, in ihnen einen besonderen Typus im Aufbau zu sehen, der sie strenggenommen als zu den anomalen Mischkristallen gehörig kennzeichnet. Es ist jedoch bisher noch keine Rechenschaft darüber versucht, beide Befunde als miteinander verträglich zu erweisen.

Wenn zwei derartige „isomorphe“ Komponenten molekular miteinander gemischt wären, d. h. immer je einander benachbart die gleich aufgeladenen Partner, so könnte man den röntgenographischen Effekt ohne weiteres nach dem Vorhergehenden verstehen. Hier sind nur die älteren Überlegungen von GRIMM über den Dimensionsausgleich bei doppeltem Ersatz von Partnern anderer Valenz heranzuziehen.

Diese Kristallisationen sollen aber mehr einen Aufbau nach molekularen bis kolloiden Blöcken und Schichten besitzen. Ist auch dann theoretisch der angegebene Röntgeneffekt einwandfrei zu begreifen?

1. Liegt ein molekular-schichtiger Rhythmus vor, so sorgt gerade diese rhythmische Unterbrechung eines vorliegenden Gitters dafür, die Dimensionen stetig im Verhältnis zu dem jeweiligen, durch das Mischungsverhältnis gegebenen Rhythmus zu ändern. Bei der vorgegebenen dreidimensionalen Struktur analogie der Komponenten gilt dies für alle wachsenden Netzebenen. Allein für die Schichtebene selbst, was sich im entsprechenden Einzelkristalldiagramm ausprägen

¹⁾ Auffälligerweise behaupteten G. H. WALDEN jr. und M. U. COHEN (405), mittels einer Präzisionsmethode röntgenographisch Unterschiede in den Gitterdimensionen reiner und verunreinigter Fällungen von BaSO_4 gefunden zu haben. Es handelte sich um Schwerspat, der unter kräftigem Rühren bei langsamem Zugabe von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ zu einer siedenden salpetersauren Lösung von Ba-Nitrat gefällt wurde. Die Zellendimensionen schienen mit einem bis zu 4,51 % ansteigenden Gehalt an $(\text{NO}_3)'$ steigend aufgeweitet:

BaSO_4 , rein	$a_0 = 8,8625 \pm 0,0002 \text{ \AA}$	$b_0 = 5,4412 \pm 0,0001 \text{ \AA}$	$c_0 = 7,1401 + 2 \text{ \AA}$
BaSO_4 , mit 4,5% (NO_3)	$a'_0 = 8,8871$	$b'_0 = 5,4435$	$c'_0 = 7,1478$

Die Genannten bekannten sich daher zu der Auffassung einer „festen Lösung“ der Verunreinigung im BaSO_4 -Gitter.

könnte, wäre möglich, daß in komplizierten, wenn auch recht schwachen Begleiterscheinungen nach Art der unten angezeigten ein Anzeichen dafür beobachtet würde, daß ihr parallel in sich homogene, in den Dimensionen unveränderte Schichten durch ebensolche anderer Art getrennt werden. — Die Umhüllung einer in Blöcke aufgelösten Komponente durch Schichten der zweiten zeitigte im ganzen wieder das gleiche Ergebnis ohne die letzten Komplikationen.

2. Würde nun weiter eine solche Mischung auf Grund nur einer zweidimensionalen Strukturanalogie allein sektorenweise zustande kommen, so sollten eigenartige Wirkungen zutage treten, die noch gar nicht systematisch erforscht sind. Man müßte in den betroffenen Sektoren die gleiche Erscheinung wie unter (1), in den anderen ein unverändertes reines Wirtgitter abgebildet erhalten.

Möglicherweise deuten sich hier in Abhängigkeit von der Vollkommenheit eines Rhythmus bereits komplexe Nebenerscheinungen an, die man den von zweidimensionalen Kristallen neuerdings bekanntgemachten Interferenzen an die Seite zu stellen hätte. Was dann zu erwarten steht, ist in (233) kurz zusammengestellt. Sie seien in den Einzelheiten übergangen, da in unserem Bereich Derartiges bisher nicht in Angriff genommen ist. Jedenfalls sind solche zusätzlichen Effekte wie Schichtlinien zweiter Art, kontinuierliche Schwärzungen in Zonen auf Drehdiagrammen in Fällen nachgewiesen, deren Beziehungen zu den anomalen Mischkristallen recht enge sind, wie wir noch im Abschnitt D2 nachweisen werden.

Wenn beispielsweise Tridymit sich in Cristobalit umwandelt, so kann man gelegentlich Röntgeninterferenzen beobachten, wie sie an derartigen zweidimensionalen Gittern zu erwarten sind (W. NIEUWENKAMP (271)). Sie sind deutbar durch periodisch auftretende zweidimensionale Zwischenschichten nach (111), die noch unveränderter Tridymit in dem im übrigen gesetzmäßig orientierten, neu entstandenen Cristobalit sind. Dieser restliche Kristall zeigt daher, indem seine Schichten „wegen der unregelmäßigen Zwischenräume bei der Röntgenstreuung keine gesetzmäßige Phasenverknüpfung besitzen“, im Diagramm diese Anzeichen gestörten Baus. Das Material lieferte das schöne Cristobalitvorkommen von der Blauen Kuppe bei Eschwege; gerade diese Kristalle konnte schon P. RAMDOHR (299) als besonderen Trachttyp (Nr. 3) kristallmorphologisch von zwei anderen abtrennen, die aus der Paramorphosierung von β - nach α -Cristobalit hervorgegangen sind, wie auch röntgenographisch erwiesen ist.

Bei etlichen der intermetallischen Verbindungen AB_2 wie z. B. $MgNi_2$ – $MgZn_2$ usw. konnten im Röntgenogramm gegenüber den „normalen“ besondere Nebenerscheinungen beobachtet werden, die sich mit Verdoppelung der c-Achse allein deuten ließen, ohne daß es eine übliche „Überstruktur“ ist, die dem zugrunde liegt.

Zum anderen waren es die gleichen Andeutungen für zweidimensionale Gitterausbildung, die F. LAVES und K. LÖHBERG (232) veranlaßten, wiederum anzunehmen, daß schichtweise zwei Strukturen am Aufbau beteiligt sind, nämlich die den genannten Strukturen der Einzelverbindungen zugrunde liegenden kubischen und hexagonalen, die beide zueinander in dem gleichen Verhältnis stehen wie eine kubische zu einer hexagonalen Kugelpackung, beide offenbar von geringem Energieunterschied. Eine weitere Untersuchung mit H. WITTE (234) bestätigte dies auch. Man kann das schematisch so veranschaulichen: Der Aufbau ist nur in der Aufeinanderfolge an sich kongruenter Schichten verschieden, die je nach ihrer Lage zu einer willkürlichen Nullachse (senkrecht Schicht) bezeichnet sind mit A, B, C. Es gilt so beispielsweise

MgCu ₂	MgNi ₂	MgZn ₂
B	A	A
A	C	B
C	A	A
B	B	B
A	A	A
C	C	B
B	A	A
A	B	B
C		

Die Querstriche zeigen an, wie jeweils drei aufeinanderfolgende Schichten als Fragmente des einen oder anderen Grundtypus aufgefaßt werden können. — Wir sind absichtlich hier, wo röntgenographische Untersuchungen gerade den Tatbestand erhärten, scheinbar abschweifend, etwas ausführlicher geworden, um die Analogie aufzuzeigen und damit zugleich auf die entsprechenden Darlegungen im Abschnitt (D 2) vorzubereiten.

Es wird eine dankbare Aufgabe künftiger Forschungen sein können, festzustellen, ob an typischen anomalen Mischkristallen Derartiges wirklich auch beobachtet werden kann. Die Voraussetzungen sind recht spezielle. Z. B. wird ein solcher Rhythmus, wie ihn gerade auch A. NEUHAUS für die Eisensalmiake vorstellungsmäßig ableiten wollte, experimentell sehr schwer zu erreichen, an sehr spezielle Bildungsbedingungen geknüpft sein.

Warum sind nun an anomalen Mischkristallen, die weit über die röntgenographische Empfindlichkeitsschwelle gelegene Fremdstoffgehalte haben wie die Eisensalmiake, bisher anscheinend auch nur die unverfälschten Diagramme der reinen Wirkkristalle gefunden (A. NEUHAUS (268), E. GRUNER (145)), so daß jeder Versuch, etwa auf diesem Wege unabhängig eine Auskunft über die Einlagerung zu erhalten, scheiterte?

Formulieren wir umgekehrt erst, was man theoretisch zu erwarten hat. Allein ein strenger, wachstumskinetisch etwa erzeugter Rhythmus soll jetzt ausgeschlossen sein. Dann wird offenbar alles abhängen von dem Dispersitätsgrad der Fremdeinlagerung in ihrer an sich statistischen Ordnung nach den Wachstumsflächen. Liegt die Gastkomponente überhaupt in Kriställchen, wenn auch vielleicht nur solchen kolloider Dimensionen vor, so muß ein superponiertes Röntgenogramm beider Kristallarten erwartet werden. Einerseits ist der Wirt in seinen Bereichen genügend ungestört, seine Teile untereinander in wachstumsgenetischer Berührung, röntgenographisch völlig „in Phase“, andererseits sind die Fremdbereiche genügend groß, um einen wenn auch vielleicht noch so schwachen Effekt deutlich zu gewährleisten, zumal in der mehr oder weniger homogenen Verteilung, die mindestens für gleichaltrige Anteile sogar eine Kohärenz selbst bei teilweiser räumlicher Trennung möglich macht.

Das ist auch, was die Praxis zeigt. Einmal braucht nur an die schon hier in Bd. 14 (36*) etwas genauer beschriebenen Versuche von S. Kozu und Gen. (214) zur Homogenisierung der mondsteinartigen Feldspäte erinnert zu werden. Kristalle, die nur auf Grund eines beugungsartigen Schillers orientierte Einlagerungen kolloider Dimensionen mutmaßlich besitzen, aber nicht mikroskopisch sehen lassen, zeigen die verlangte Überlagerung zweier Eigendiagramme. Ihr Verhalten bei Homogenisierung und umgekehrt entspricht ganz den Erwartungen hinsichtlich der Intensität der Interferenzen.

Auch aus etlichen Vergütungsprozessen ist Ähnliches bekannt.

Hoher Dispersitätsgrad schwächt bekanntlich den Röntgeneffekt eines Stoffes stark. Bei seinen Betrachtungen über den Aufbau der Spinelle mit Tonerdeüberschuß, bei denen auch die Möglichkeit einer kolloiden bis subkolloiden Einlagerung von Tonerdesubstanz zu erwägen war, gab daher auch F. RINNE (I, 80) das Argument, daß gegenüber Normalspinell nicht veränderte Röntgendiagramme entstünden, als durchaus anfechtbar zu. Er erinnerte daran, daß auch 100 %ig ein Stoff, wenn er nur genügend hoch dispers ist, bekanntlich ein nur undeutliches Pulverdiagramm zu geben vermag, wie es etwa von Glanzkohlenstoff oder gar Zuckerkohle oder auch den Metallschwämmen bekannt ist. Umgekehrt ist für uns hier die andere Begründung RINNES gegen eine derartige Einlagerung wegen der nicht zur Verfügung stehenden großen Mengen Fremdschubstanz noch nicht voll brauchbar, wenn es sich anscheinend auch bei den NEUHAUSSchen Untersuchungen bereits bemerkbar zu machen schien. Bei wachsendem Zuschuß von Tonerde zum Normalspinell hätte dort nach RINNE bei dem angenommenen Bauprinzip die Wirtsubstanz mehr und mehr verdünnt werden und selbst an röntgenographischer Aktivität einbüßen müssen. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr sind die

Diagramme aller Glieder der Reihe von gleich ausgezeichnetem Verhalten.

Ist also nun der Dispersitätsgrad einer Gastkomponente ein höherer, so wird mit der Steigerung mehr und mehr die Eigeninterferenz verschwinden. Die einzelnen kohärenten Bereiche werden zu klein, zudem sind sie mehr und mehr auch nicht mehr in Phase, so daß höchstens eine vermehrte Untergrundschwärzung, als Anzeichen einer Störung des Grundgitters, übrigbleibt. Wiederum wird dadurch das Wirtgitter soweit in Mitleidenschaft gezogen, daß die durch die hochdisperse Einlagerung verursachte Gitterstörung prozentisch steigt. Dies muß sich röntgenographisch durch steigende Linienverbreiterung ausprägen, während doch die Interferenzen der Lage nach stets das reine Gitter abspiegeln.

Unsere Erkenntnisse wurden in dieser Hinsicht sehr bereichert durch die in Verfolg von metallkundlichen Vorgängen, den Vergütungsprozessen, unternommenen röntgenographischen Prüfungen. Diese erstreckten sich über das ganze Zeitintervall bis zur deutlich sichtbaren mikroskopischen Ausscheidung entmischter Gastkomponenten. Beachtlich ist dabei, daß dort im allgemeinen die Menge der auszuscheidenden Komponente auch ziemlich gering ist und nur wenige Prozent beträgt, also oft überhaupt nur wenig über der Empfindlichkeitsschwelle sicheren Nachweises gelegen ist. Im ganzen zeigten diese Vorgänge das soeben Vorausgesehene¹⁾. Es ist dies besser im Zusammenhang an anderer Stelle in Einzelheiten besprochen (S. 311, 347). Und dort hatte man durch gleichzeitige Messung anderer Eigenschaften, auch optischer, die Zuordnung sicherer als bei den bisherigen Untersuchungen anomaler Mischkristalle (wesentlich mit Ionen-gittern als Wirtkomponenten). Bei der Salmiakgruppe waren zugestandenermaßen bei den Untersuchungen von NEUHAUS die technischen Bedingungen nicht so, daß dieselben Feinheiten hätten studiert und eindeutig aufgeklärt werden können.

Man würde aus dieser Diskussion röntgenographischer Belange den Schluß ziehen, daß es sich auch bei diesen hochprozentig Fremdstoff enthaltenden anomalen Mischungen um hochdisperse Formen der Einlagerung handelt. Dies kommt mehr GRUNERSchen Vorstellungen entgegen als denen von NEUHAUS, sofern wir noch die ersteren in der angedeuteten Weise so abändern, daß der von GRUNER befürwortete, im Grunde völlig mischkristallartige Eindruck wenigstens verloren geht.

¹⁾ Es braucht kaum betont zu werden, daß folgender Unterschied besteht: Bei Entmischungen verändert sich das Grundgitter kontinuierlich, wenn auch schwach; bei den primären anomalen Mischungen bleibt es unverändert und nur die Störungen sind je nach Einbaumenge und Dispersitätsgrad verschieden stark.

Es erscheint uns demnach nicht verwunderlich, daß auch die Diagramme der anomalen Mischkristalle der Eisensalmiakgruppe bisher nichts weiter zu erkennen gaben¹⁾. Doch sei GRUNERS Angabe hervorgehoben, daß die Diagramme Anzeichen „starker innerer Spannungen“ zeigten. Ob die beobachtete Aufspaltung einiger Linien beim Nickelsalmiak mit einer von U. DEHLINGER (78) bei anderen Gitterstörungen beobachteten zusammenhängt, ließen die Bearbeiter unentschieden. — Eine „unwesentliche“ Gitterkonstantenerhöhung beim Eisensalmiak gegenüber dem reinen Salz wollte GRUNER jedenfalls nicht als Gitteraufweitung deuten. Es sind laut Tabelle der genannten Arbeit stets 2 bis 4 Einheiten in der 3. Dezimale der Å-Einheiten (Pulverdiagramme). Da die Fehlergrenzen nicht angegeben sind, kann dem hier auch nicht nachgegangen werden. Die Sache ist aber nachprüfenswert. Ein Gang mit steigendem Fe-Gehalt konnte bisher keineswegs abgelesen werden.

Eine kleine Anwendung sei als ein weiteres Beispiel verzeichnet: Bei Röntgenuntersuchungen an Kupfer-Beryllium-Legierungen in der α -Phase ermittelten G. W. BRINDLEY und F. W. SPIERS (43) eine Verringerung des Atomfaktors, d. h. des mittleren Streufaktors des Kupfers. Gitterstörungen mechanischer Natur, bei der Herstellung des feinen Pulvers entstanden, werden zur Deutung ebenso herangezogen wie die Anwesenheit der Berylliumatome. Da diese beiden Ursachen aber nur z. T. die Differenz des berechneten und beobachteten Atomfaktors rechnergemäß ergeben sollen, wird versucht, die restlichen 4 % dadurch zu erklären, daß kleine Bereiche der γ -Phase vorgebildet sind, die zwar noch keine Interferenzen erzeugen, aber der α -Phase doch eine merkliche Anzahl Atome entziehen. Die untersuchte, homogen erscheinende Legierung lag nahe der Feldergrenze $\alpha/\alpha+\gamma$ im Diagramm.

Als Gesamtergebnis ist festzustellen, daß im allgemeinen anomale Mischkristalle auf röntgenographischem Wege wohl gar nicht von echten unterschieden werden können. Nur in gewissen Fällen höherprozentiger Anwesenheit von Fremdstoff kann mit den feinsten Methoden die kolloiddisperse oder gar molekulardisperse Einlagerung erkannt werden. Der besondere Bautypus der GRIMMSchen Mischkristalle wurde noch nicht mit den Methoden bearbeitet, die möglicherweise diesen charakteristischen Aufbau erkennen und von dem

¹⁾ Nach Obigem braucht auch die von NEUBAUER für den Eisensalmiak vermerkte allgemeine Filmschwärzung nicht auf die sekundären Umwandlungen zurückgeführt zu werden.

Umgekehrt kann auch nicht das Fehlen zweier starker Linien des Doppelsalzes gegenüber einem Pulverdiagramm einer absichtlich hergestellten mechanischen Mischung als vollgültiger röntgenographischer Beweis gegen seine Existenz als Gastkomponente gewertet werden!

gewöhnlich für die echten homogenen Mischkristalle angenommenen unterscheiden lassen.

2. Morphologische Folgeerscheinungen des Fremdstoffeinbaus

Hier sind die grundsätzlichen Änderungen des Kristallwachstumsprozesses, wie sie im Begriff der Tracht festgelegt sind und unter allgemeinen Gesichtspunkten bereits eingehend im ersten Abschnitt abgehandelt wurden, zu trennen von den mehr untergeordneten, ins Mikroskopische und Makroskopische gesteigerten „Störungen“ des Gitterbaus der Wirtkristalle auf Grund der Einlagerung der Gastkomponente. Sie lassen sich ihrer Erscheinung nach ganz denen bei den echten Mischkristallen in Teil I besprochenen an die Seite stellen. Der Typus dieser Störungen ist eigentlich mit den Begriffen eines subparallelen Baus, Mosaikbaus, fehlgeordneten Mosaikblöcken genügend gekennzeichnet. Es ist zu erwarten, daß ein solcher Fehlbau sektorgebunden auftritt und daß ferner das Ausmaß der Störung um so größer ausfällt, je mehr Fremdstoff aufgenommen und eingebaut ist.

So sind beispielsweise auch bei GAUBERTS durch Methylenblau beeinträchtigten Bleinitratkristallen die (111)-Flächen eben und spiegelnd, die angefärbten (100)-Flächen dagegen bei kleinen Kristallen nicht glatt und glänzend, bei größeren — bei ihnen hat sich nach der von BUEGER beschriebenen Weise der Entstehung seiner lineage structure die unheilvolle Wirkung eingebauten Fremdstoffs mehr und mehr gesteigert — stufig und subparallel zerteilt¹⁾.

Nicht immer treten solche Störungen wachstumsmäßig so vergrößert und deutlich auf. Denn andererseits ist die Spanne der zweidimensionalen Strukturanalogie natürlich von erheblicher Bedeutung, und ebenso ist der Dispersitätsgrad von Einfluß. Bei Ionenkristallen wird es dabei auch von Belang sein, ob es sich um eine vollständige Fläche mit Netzebenenkeimbildung (oder wenigstens der Möglichkeit hierzu) handelt oder nicht. Erfahrungsgemäß sind es ja die einionig besetzten unter den unvollständigen Flächen, die molekulartig aufgebaute Stoffe, so die organischen Farbstoffe, einlagern; so ist die immer wiederkehrende Beobachtung zu verstehen, daß gerade die künstlichen Anfärbungen dieser Art bei Salzen starke Trachtbeeinflussungen in Verbindung mit den Wachstumsstörungen zeigen. Ob und wieweit etwa typische anomale Mischkristalle und nur durch adsorptive Einschlüsse angefärbte Kristalle sich auch in dieser Hin-

¹⁾ H. HABERLANDT und A. SCHIENER (148) bringen eine feine Farbfaserung bei Fluorit in Zusammenhang mit dem Aufbau aus zahlreichen nahe gleich orientierten Subindividuen und nehmen als Ursache lockerstellenartige Inhomogenitäten an; die Grenze der Gitterblöckchen soll etwa normal zur wachsenden Fläche (100) verlaufen.

sicht typenmäßig unterscheiden, ist nicht voraussehend zu beurteilen und konnte an einwandfreien Beispielen bisher nicht zur Entscheidung gebracht werden, da man über den Einbautypus selbst zumeist auf Vermutungen angewiesen war.

Abweichungen in den morphologischen Winkelverhältnissen der Grenzflächen, Vizinallflächenersatz scheinen demgegenüber mehr dort aufzutreten, wo ein Einbau vom Gitter ohne größere Störung ertragen wird. Dies scheint bei organischen Kristallen, die aus organischen Lösungsmitteln gewonnen sind, als geradezu typische Erscheinung vorzukommen (vgl. Abschnitt D 2).

Wie bei den echten Mischkristallen hat das Maß der Störung, das vom wachsenden Gitter ertragen werden kann, eine Grenze. Physikalisch-chemisch erscheint diese als „Mischbarkeitsgrenze“ (vgl. S. 208). Kristallgenetisch tritt eine nicht ausschließlich an den Bautypus anomaler Mischkristalle gebundene Erscheinung auf, die vollständige Bremsung des Wachstums der den Fremdstoff aufnehmenden Flächen bis zum Wachstumsstillstand. In dieser Hinsicht sei an die Abbildung 3b nach MILLIGAN erinnert.

Dieser Tatbestand hat morphologische Folgerungen, die man allgemein als eine Habitusänderung der meist auch veränderten Tracht zu verzeichnen hätte. Und hier scheint uns nun bisher ein wichtiger Punkt nicht ins rechte Licht gerückt. Was, wie oben, meist beschrieben und abgebildet wird, sind hochsymmetrische Kristallarten, deren induzierte Flächen geschlossene Wachstumspolyeder bilden. Starke Adsorption bis zur Grenzmenge führt hier zur schnellen Gitterzerstörung, zu einer Aufteilung des Baus in subparallele Teile, wie es etwa dem Bilde der BUERGERSchen „lineage structure“ entspricht, zum Wachstumsstillstand des **ganzen** Kristalls.

Demgegenüber steht in der äußeren Erscheinung eine andere Gruppe, bei der man von den eigenartigen Verzweigungen, Zerteilungen, Zerfaserung der Kristallgebilde spricht, wie es insbesondere auch in mit Farbstofflösungen versetzten Mutterlaugen typischer Ionenkristalle beobachtet wird. Oft führt dies zu spießigen, federförmigen, gekrümmten, spiralförmig gestalteten Verästelungen. Man mache sich klar, daß diese andersartige Formgruppe ihr Dasein nur der andersartigen niedrigeren Symmetrie der betreffenden Wirtkristalle verdankt. Werde z. B. eine rhombische Kristallart wie das KClO_4 auf Pinakoidflächen wie (100) oder auf Prismenflächen durch entsprechende Adsorption von Lösungsgenossen in ihrem Wachstum frühzeitig zum Stillstand gebracht, so kann sie aber noch beschränkt nach gewissen anderen Seiten Substanz anlagern. Subparallele Aneinanderreihung wird auch hier von den an die ursprünglich betroffenen Flächen angrenzenden Kanten aus immer aufs neue indu-

ziert werden. Die verschiedenen Zerteilungsformen kann man sich an entsprechend gewählten Beispielen leicht selbst ableiten.

Anomale Mischkristallbildung und strukturgleichgültige Adsorption dürften sich übrigens in diesen Auswirkungen kaum unterscheiden.

Solche Zerteilungserscheinungen der auskristallisierenden Materie hat insbesondere für die von ihm studierten organischen Kristallarten F. BERNAUER (20, 21) gern immer wieder auf verunreinigende Fremdstoffe in der Lösung oder Schmelze zurückgeführt. Fraglos ist dabei immer eine Verstärkung dieser Erscheinung mit Zunahme von Verunreinigungen beobachtet. Auch sphärolithische Aggregation ist ursächlich in solchem Zusammenhang gedeutet. Selbst die Drillung in derartigen Aggregaten wurde dem gleichen Einfluß zugeschrieben (22). Soweit enantiomorphe, einseitig verdrehte Formen auftreten, mögen die „Elementarkriställchen“ nach dieser Auffassung in der Tat sich nach solchen Formen aneinanderlegen und die spiralförmigen Anordnungen bilden. „Drillung ist nur ein spezieller Fall der allgemein auftretenden Kristallverzweigung.“ Als Verunreinigungen wird man in diesem Fall gern an selbst enantiomorphe Kristalle ergebende optisch aktive, organische Stoffe denken.

BERNAUER dachte zunächst wohl mehr an die gröberen Erscheinungen, die auch unter dem Bilde der Oberflächenspannungswirkung noch beschrieben werden können, wie sie den von ihm angestellten Versuchen mit „grob-mechanisch zerteilten“ Fremdstoffen entsprechen. Doch ist dies alles gewiß in dem hier vorgetragenen Sinne auf das Gebiet des Molekularen zu übertragen und so auch auf anomale Mischkristalle in Anwendung zu bringen.

Länger bekannt ist die kornverfeinernde Wirkung mancher Fremdatome auf die Kristallisation metallischer Schmelzflüsse (vgl. z. B. (376)). Bisher konnte keine allgemeine Ursache so recht angegeben werden. Es scheint, daß A. SMEKAL (347) sie in Zusammenhang bringen will mit einer mehr adsorptiven, nicht mischkristallartigen Einbauform der Fremdatome. Denn die später genannte „Keilwirkung“ derselben auf die benachbarten Kristallgittergebiete mag in manchen Fällen so gesteigert sein, daß eine Parallelrichtung der Gitterbausteine nicht mehr möglich ist, d. h. dann einfach eine starke Steigerung der Kernzahl eintritt. Es hat dies große Bedeutung für viele Veredelungsprozesse der Metallwirtschaft. Über den Anteil der anomalen Mischkristalle an diesen Erscheinungen auch auf diesem Teilgebiet ist nach den bisherigen Erörterungen das letzte Wort ebenfalls nicht gesprochen.

Manche halten daran fest, daß beim Wachstum aus Schmelze wie Lösung Anlagerung größerer Komplexe möglich sei. J. LEONHARDT und R. TIEMEYER (238) möchten dies vor allem wieder schließen aus der von ihnen experimentell ermittelten, mehr oder weniger ge-

regelten Gitterblockaufreihung bei Natronsalpeter aus Schmelze, dessen Kristalle keine beliebige Verdrehung, sondern nur diskontinuierliche Verkippungen um die auch wachstumskinetisch wichtige Gitterrichtung [100] zeigten. Entartung eines idealen Kristalls durch Verstärkung des Mosaikcharakters, jedoch nicht über bestimmte Grenzen hinaus, erscheint ihnen dadurch besonders verständlich, Rückbildung bei geeigneten Bedingungen ebenso möglich. Der beobachtete Effekt ist erheblich anders als die „lineage structure“ von BUEGER. Er besitzt gewissermaßen ein definiertes „Scharnier“ der Blockaufreihung. Auch sind die Genannten gegen die Auffassung „kontinuierlicher oder fast kontinuierlicher ineinander übergehender Partikelaufreihungen“. Wie weit ein derartiger Realkristallbau etwa mit einer bestimmten Verunreinigung oder mit einem besonderen Reinheitsgrad zusammenhängt, ist nicht untersucht.

Daß die Aufnahme von Lösungsgeossen ins Gitter u. U. die wahre Symmetrie einer Kristallart gegenüber der höheren Scheinsymmetrie ihrer Wachstumspolyeder in reiner Lösung gut heraustreten läßt, ist angesichts der Selektivität des Vorgangs und der engen Toleranz sonderlich bei Beteiligung von Molekülen bzw. Molekülgittern recht erklärlich. Man kann in dieser besonderen Art von Verunreinigung geradezu ein Hilfsmittel erblicken, experimentell die Kristallsymmetrie zu bestimmen.

P. GAUBERT (119, 121, 125) hat von organischen Kristallarten mehrere derartige Fälle bekannt gemacht. Die rhombisch-pyramidale Mekonsäure soll erst durch Methylenblauzusatz die Hemimorphie deutlich sehen lassen. Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ wird durch die früher genannten Lösungsgeossen z. T. deutlich hemiedrisch, wie aus der Beschreibung des Auftretens der Form {212} hervorgeht (vgl. Abb. 12). Das Bestäubungsverfahren hatte auch Anzeichen für das Vorhandensein von Pyroelektrizität ergeben. Das monokline Harnstoffnitrat erhält man aus reiner wässriger Lösung, oft verzwillingt, in Tafeln nach der Basis (001) mit (110), (010), ($1\bar{1}0$), manchmal (100); durch gleichzeitige Sättigung der Mutterlauge an Methylenblau werden die Kristalle gestreckt nach [001] und begrenzen sich seitlich nur noch mit (110), und nur (110) und (001) färben sich blau (unter Auftreten von Pleochroismus).

Schließlich lassen Kristalle von Bleinitrat in stärker methylenblauhaltiger Lösung beim Fortwachsen auf den Würfelflächen pyritartige Streifung, ebenso Wachstumshügel in Übereinstimmung mit der Symmetrie T erkennen; auch (210) tritt zuweilen als selbständige Wachstumsfläche auf, sonderlich an den subparallelen Fortwachsungen größerer Kristalle, die zunächst in reiner Mutterlauge gezüchtet waren und dann in der fremdstoffversetzten weiterwachsen sollten, was aber nur noch schlecht unter Entstehung dieser Störungen gelingt (132).

Dieser Auffassung von der Ursache der Wachstumsstreifung hat sich, ebenfalls auf Grund der Erfahrungen an Bleinitrat-Methylenblau, A. I. WALCOTT (404) angeschlossen. Die Meinung, daß die oscillatorische Streifung einen Existenzkampf der beiden Flächenarten, des Tetraeders (rein) und des Würfels (induzierte und aufnehmende), und so gewissermaßen, einem rhythmischen Wechsel entsprechend, das Obsiegen einmal der einen, dann der anderen an der Kristalloberfläche anzeige, war wohl kinematisch wenig durchdacht.

Gröberer bis mikroskopisch feiner Zonarbau, sonderlich an Färbungen gut zu studieren, ist das Abbild eines bei aller Inkonstanz der Bedingungen doch grob rhythmischen Geschehens in der Kristallisation, wie dies nach den Darlegungen über die komplexen Zustände der Farbstoffe in Lösungen nicht verwunderlich erscheint. NOTHAFT-STEINMETZ (277) geben dies z. B. an für Bleinitrat-Methylenblau; wir sahen solches bei Alaun-Chicagoblau 6 B, auch bei der gemischten Kristallisation bei KClO_3 — KMnO_4 . Konstantere Versuchsbedingungen würden wohl zu submikroskopischen Rhythmen bei noch mikroskopischer Homogenität führen können; wie weit dabei die von SPANGENBERG-NEUHAUS angenommene molekulare Rhythmik verwirklicht ist, entzieht sich unmittelbarer Feststellung.

3. Spezifisches Gewicht

Dichteunterschiede reiner und verunreinigter Kristalle werden, gemessen an den Bedürfnissen, erst oberhalb einer ziemlich hoch gelegenen Empfindlichkeitsschwelle des Nachweises überhaupt gefunden werden. Unterschiede je nach der Einbauart und des Dispersitätsgrades im gleichen System können erwartet werden, dürften jedoch in Anbetracht der Unsicherheit der Beeinflussung vorläufig kaum sicher gedeutet werden können. F. RINNE (I, 80) hielt bei höher disperser Verteilung auf Grund der „gegenseitigen Oberflächen-deformation“ eine wesentliche Beeinflussung des spezifischen Gewichts für möglich. Es ist daher fraglich, wie weit und sicher man auch bei anomalen Mischkristallen mit der gewöhnlichen Mischungsregel für Mischkristalle ohne merklichen Fehler für Schlußfolgerungen rechnen darf.

F. RINNE (a. a. O.) hatte bei seinen Überlegungen über den Aufbau der Spinelle mit Tonerdeüberschuß auch vier verschiedene Möglichkeiten, die im Grunde zu den anomalen Mischkristallen zählen, in Betracht gezogen; diese waren ein „intrazellulärer Einbau“ von Al_2O_3 im Spinell, „packenweise Verwachsung“ von Normalspinell mit α - Al_2O_3 bzw. β - Al_2O_3 bzw. γ - Al_2O_3 . Die erste Auffassung schien wegen der sehr starken Abweichung der berechneten und gefundenen spezifischen Gewichte völlig abzulehnen. Weniger sicher erschien dies RINNE aus den angegebenen Gründen aber schon für die drei

anderen, bei denen bei hoher Dispersion, die auf Grund ultramikroskopischer Befunde kleiner als 10^{-6} cm Teilchendurchmesser sein mußte, die weniger starken Differenzen wohl in Kauf zu nehmen schienen. RINNE legte daher ausschlaggebenden Wert auf die röntgenographischen Effekte (vgl. S. 328).

Daß auch A. NEUHAUS (268) bei seinen Untersuchungen Dichtebestimmungen zur Ermittlung der fraglichen Gastkomponente in der Salmiakgruppe heranzog, sei ferner genannt.

Weiter seien einige Zahlen gegeben für einen Fall, wo sich aus Analogiegründen wohl die Annahme eines Einbaus nach Art anomaler Mischkristalle nicht umgehen läßt.

An nach dem KYROPOULOS-Verfahren synthetisch aus Schmelze mit 0,05 Mol-% PbCl_2 -Zusatz gezogenem NaCl -Kristall, der in seinem unteren Teil einen bläulichen Schimmer auf Grund gröber disperser Ausscheidung zeigte (Nachweis von Ultramikronen durch W. METAG (255)), wurden von J. KÖHLER (205) ergänzende Dichtebestimmungen ausgeführt. Zu dem Zweck wurde der Kristall in eine Anzahl Schichten zerschnitten, die zweite und achte vermessen. Man fand nach einer verbesserten, sehr empfindlichen Schwebemethode

$$d_{\text{II}} = 2,1658 \pm 0,0002 \text{ mit } 0,008 \text{ Mol.-% } \text{PbCl}_2$$

$$d_{\text{VIII}} = 2,1661 \pm 0,0002 \text{ mit } 0,012 \text{ Mol.-% } \text{PbCl}_2$$

also von gerade noch bemerkbarem Unterschied, aus dem sich, nach der Mischungsregel berechnet, die beigeschriebenen Gehalte an Fremdstoff ergaben. Ferner wurde, zum Vergleich, gemessen für reines Steinsalz selbst $d_{\text{NaCl}} = 2,1653 \pm 0,0002$.

Im System $\text{NaCl} - \text{CuCl}$ herrscht keine völlige Klarheit (S. 378). Das Erstarrungsprodukt einer Schmelze mit 1,75 % CuCl ergab nach J. KÖHLER, in Analogie zum vorigen,

			eingebaute Menge in %
Klare Stücke	$2,1667 \pm 0,0001$		0,08
Stück m. Entmischungsgrenze	$2,1728 \pm$	1	(0,43)
Entmischte Stücke {	$2,1777 \pm$	1	0,71
	$2,1781 \pm$	25	0,73

Der Kristall hatte / (110) eine völlig scharfe Entmischungsgrenze: Stücke dieser mittleren Zone erwiesen nach den Dichtewerten völlig sprunghaftigen Anstieg der Konzentration. Nach KÖHLER bestehen nach den Zahlen „Mischkristalle“ bis zu 0,08 % CuCl ; es dürfte sich eher um anomale Mischkristalle mit Komplexsalz handeln.

4. Mechanische Eigenschaften

(Festigkeit und plastisches Verhalten)

Lehr- und Handbücher geben in mannigfaltiger Form die Erfahrung wieder, daß und in welcher Weise fremde Beimengungen beispielsweise die Eigenschaften von Metallen be-

einflussen (352). Eine sachgemäße Gliederung, d. h. wieder eine solche nach dem kristallographischen Charakter der Einlagerung, fehlt aber im allgemeinen. Nur feste Lösungen sind ausgenommen und werden gesondert und eingehender behandelt. Doch verbirgt sich hierunter wohl noch Verschiedenartiges. Daß schließlich der gleiche Fremdstoff in starker Abhängigkeit von seiner Erscheinungsform und Einbautart, wie auch vom Dispersitätsgrad der eingelagerten Teilchen grundverschieden wirken kann, ist allgemein aus dem Verhalten des Kohlenstoffs zum Eisen bekannt. Es wird daher im Sinne der schon auf S. 230 gemachten Ausführungen von besonderer Bedeutung sein, auf den, wie wir glauben, in jeder Hinsicht starken und von dem fester Lösungen verschiedenartigen Einfluß des Einbautypus anomaler Mischkristalle zu achten und als solchen eindeutig herauszuarbeiten.

Daß der Reinheitsgrad von Metallen auf deren „Formbarkeit“ von Einfluß ist, weiß man rein praktisch schon lange. Die bekannten weichen Einkristalle, an denen M. POLANYI und E. SCHMID zuerst deren interessante Deformationen untersuchten und Biegegleitung und Verfestigung durch Kaltbearbeitung ableiteten, sind wohl besonders rein. Durch die Metallfadenlampenfabrikation ist die Formbarkeit von Ta, Nb, W, Mo erwiesen. TAMMANN hält es für sehr wahrscheinlich, daß noch spröde genannte Metalle, wie V, Cr, Mn, U in reinerem Zustand auch „duktil“ sind (18*). SACHS (10*) nennt als durch größeren erzielten Reinheitsgrad bereits bildsamer hergestellt Mn, Ta, Ti, Zr, Hf, Be. Nicht in allen Fällen, aber doch zu einem Teil gehen diese Einflüsse auf den Einbau von fremden Elementen in Form anomaler Mischkristalle zurück. Die Fähigkeit der Gleitflächenbildung geht bei kleinen Zusätzen, „die sich lösen“, im allgemeinen wohl nicht verloren, wenn auch die zur Erzeugung der ersten Gleitebene nötige Kraft mit wachsendem Zusatz zunimmt (vgl. 9*).

Bedeutsam ist in dem Zusammenhang noch die Feststellung, daß die metallischen Elemente und ihre Mischkristalle bis zu tiefen Temperaturen hinunter formbar sind, im Gegensatz zu den binären Metallverbindungen, die dies nur bis wenig unter ihrem Schmelzpunkt sind.

Will man über solche allgemein gehaltenen Feststellungen hinaus zu einer tieferen Erkenntnis von Gesetzmäßigkeiten gelangen, scheint ein guter Ansatz, hier kurz an die Grundlagen der „Realkristalltheorien“ zu erinnern. Ausgangspunkt ist der Mißklang zwischen theoretischen und empirischen Zahlenwerten für einige physikalische Eigenschaften der Kristalle, darunter vor allem dieser Festigkeitseigenschaften, der zur Aufstellung und Entwicklung des Begriffs der „strukturempfindlichen“ Eigenschaften und, ihnen gegenüber, der „unempfindlichen“ führte (A. SMEKAL, seit 1926, vgl. (12*)). Die Ursache soll in Kristallbaufehlern liegen, die,

statistisch verteilt in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-6} , den Realkristall aufteilen in ideale Gitterblöcke. Es ist für uns hier müßige Streitfrage, ob es reine Kristallbaufehler gibt. Als solche wirken jedenfalls „Lücken“ und „Orientierungsfehler“. Wir haben es zu tun mit einer bestimmten und wichtigen Art „chemischer“ Kristallbaufehler, auf die wir alle Störungen zurückführen können.

Die Untersuchung etlicher strukturempfindlicher Eigenschaften durch A. SMEKAL und Mitarbeiter, und zwar auf dem Gebiet einer bestimmten Stoffgruppe, der Alkalihalogenide, für die so gut wie allein auch die theoretischen Aussagen bisher angebbar sind, hat gerade den Einfluß von Beimengungen früh schärfer heraustreten lassen. Dies gründet sich auf folgenden Gedanken (347). Der Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte für „Tieftemperaturkristalle“, als solche etwa verformungsfrei auf Klüften aufgewachsene Kristalle von NaCl, und für „Hochtemperaturkristalle“, den vorigen gegenüber synthetisch aus Schmelzfluß dargestellte, lehrt einen ständigen Unterschied beider Gruppen. Ein Einfluß plastischer Verformung und üblicher Verfestigung war danach ausgeschlossen. Das Ergebnis von Temperversuchen war ausschlaggebend. Wurde das auf Temperaturen von mehr als 600°C ausgedehnt, so näherten sich die Maßzahlen der ersten Gruppe zunehmend denen der zweiten. SMEKAL wies daher den Verunreinigungen und ihrer Verteilung einen wesentlichen Anteil der Ursache zu. Die thermische Vorgeschichte eines Kristalls ist also sehr maßgebend für sein Festigkeitsverhalten. Nach unseren bisherigen Besprechungen handelt es sich dabei wahrscheinlich zumeist um anomale Mischkristalle.

Nicht ohne weiteres ist der kristallgenetischen Begründung dieses Arbeitskreises zuzustimmen, da sie in unzulässiger Weise den Begriff der „Mischbarkeit“ verwendet. Jedenfalls soll nach SMEKAL bei hoher Temperatur die beste „Homogenisierung“, d. h. günstigste molekulardisperse Verteilung erreicht werden, bei niedriger Temperatur am ehesten mit „örtlichen Anhäufungen“ zu rechnen sein, was übersetzt hieße: einer gröber dispersen Einlagerung, was aber nicht ohne weiteres den natürlichen Vorgängen des Mineralreichs zu entsprechen braucht! Die Übereinstimmung mit der von K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS auf ganz anderem Wege gewonnenen Idee, die allerdings nur für Systeme mit chemisch verwandten Komponenten infolge ihrer Begründung anwendbar schien, ist bemerkenswert. — Ultramikroskopische Zählungen kolloider „Solteilchen“ an natürlichem und synthetischem NaCl durch R. MATTHEI (252) ergaben exakter die Beziehungen von Temperatur und Teilchenzahl. Übereinstimmend zeigte sich eine Steigerung dieser Zahl bis etwa 400°C : oberhalb dieser Temperatur nahm sie ab, knapp unter dem Schmelzpunkt war das Salz optisch leer. — Verfärbung durch Luftultraviolett

ist auch durch die jeweils vorhandene Menge amikroskopisch „gelöster“ Verunreinigungen bestimmt. In diesem Sinne erhöht Tempern die Gelbfärbung von NaCl (E. REXER (306)), wie es auch das Phosphoreszenzvermögen steigert (vgl. C 6 b)¹⁾.

Es ist uns kein Zweifel, daß die Abhängigkeit der strukturempfindlichen Festigkeitseigenschaften vom Fremdstoffgehalt eine Funktion des Dispersitätsgrades ist. Je gröber dispers eine Gastkomponente eingebaut ist, um so größer wird nach den wachstumskinetischen Überlegungen der erzeugte Baufehler in dem Sinne sein, daß er hinsichtlich der Festigkeit eine lockere Stelle darstellt, einen schlechteren Zusammenhalt des Gitters bei Beanspruchungen bedingt. Eine „Festigkeitsgrenze“ muß hier zuerst überschritten sein. Bei gleichem Gehalt wird man demnach bei feinerer Verteilung eine höhere Widerstandskraft erwarten. Bei molekulardisperser Verteilung ist die Art des Einbaus viel „gittermäßiger“ und einem echten Mischkristall angenäherter. J. M. BUEGER (60) sprach dies besonders für das Gleiten aus. Er behandelte zwar nur „feste Lösungen“. Die dabei entstehenden „welligen“ Gitterebenen geben für ein translatorisches Gleiten nach dem Vorgang von W. ROSENHAIN (1923) viel stärkere Hemmungen ab. In der Natur werden nach BUEGER solche Kristalle einen viel höheren Druck aushalten, der dann sogar schließlich eher an (glatten, mehr ebenen) Zwillingslamellen zur Auflösung komme, wo die Anpassung an die geänderten Bedingungen nur über Entfernungen von der Größenordnung von Atomdurchmessern erforderlich sei und hier leichter durch den ganzen Kristall hindurch Platz greifen könne als durch Translation an wenigen Ebenen längs großer Wegstrecken. Dies scheint in manchen Fällen in der Tat zuzutreffen, wie wir aus mancherlei eigenen vergleichenden Beobachtungen an PbS wie ZnS, wo insbesondere paragenetisch verknüpfte interessieren, schließen möchten.

Hat zwar die experimentierende Physik heute festgestellt, daß an derartigen Baufehlern die Überwindung der Kohäsionskräfte zuerst einsetzt, dann aber im wesentlichen doch strukturbedingt durch den Kristall in seinen idealen Gitterbereichen hindurchgeht, so ist andererseits von der Verteilung und hierin im wesentlichen vom Dispersitätsgrad der Verlauf im „Feinen“, die Güte des Vorgangs, des Spaltens, der Gleitung usw. abhängig. Meist läßt sich dies bisher allerdings nach der Erfahrung nur qualitativ und roh vergleichend ausdrücken.

Betrachten wir zunächst die Spaltbarkeit, so ist darauf hinzuweisen, daß schon die bisherigen bekannten Schwierigkeiten einer

¹⁾ Einem von A. SMAKULA an NaCl mit 0,02 Mol.-% PbCl₂-Zusatz beobachteten Färbungsmaximum (durch harte Röntgenstrahlen), das an anderen entsprechenden Phosphoren aber nicht gefunden wurde, soll kein Wechsel in der Art des Einbaus der Fremdatome entsprechen (vgl. S. 378).

quantitativen Festlegung und anerkannter Unterschiede an Kristallen gleicher Art diese Eigenschaft als eine strukturempfindliche in diesem Sinne stempeln. Manche mineralogische Erfahrungen sind hier anzuführen; Beziehungen zu Fragen des Fremdstoffgehalts und seiner Verteilung ist man selten näher getreten.

Bei eindringenderen Versuchen glaubte H. TERTSCH (382) neuerdings auch, Hinweise auf den Einfluß von Baufehlern, möglicherweise auf Grund verschiedenartiger und verschiedengradiger Verunreinigung, gefunden zu haben. Insbesondere war es das unterschiedliche Verhalten von NaCl und PbS in der Erzeugung einer (110)-Spaltung, das auf derartige Erwägungen aufmerksam machen mußte ¹⁾. In statischer Betrachtung hält man allein den Feinbau für maßgebend. Dann versteht man auch einen Unterschied für die beiden genannten Kristallarten nicht. Bei dynamischer Behandlung kommt die Realkristalltheorie dazu, die Trennung durch den Spaltprozeß als „ausgehend von meist oberflächlich gelegenen Baufehlern“ anzusehen, wenn auch die Spaltebenen als solche natürlich immer gittertheoretisch verständlich gemacht werden müssen. Man gelangt, um hinter die Ursachen im Einzelfall zu kommen, zu Fragen des Reinheitsgrades, der Verteilung und Dichte chemischer Baufehler, wobei nach A. SMEKAL auch hier gittertheoretische Momente hereinspielen.

J. M. BÜRGER hatte, wie berichtet, nur für Gleitungen einer verbreiteteren Ansicht Ausdruck gegeben, die man auch für die Spaltbarkeit gelten lassen muß. Wie für echte Mischkristalle wird man auch für anomale eine qualitative Verschlechterung von Spaltbarkeit bei molekulardisperser Verteilung erwarten. Gewöhnliche adsorptive Einlagerung wird sich im allgemeinen in der Auswirkung wohl nicht hiervon unterscheiden. Erst wenn etwa abweichender Bindungszustand der Fremdpartikel vorliegt, vielleicht auch abweichende und erheblichere Größe, verglichen mit der der Gitterbausteine mögen weitere und andersartige Effekte erwartet werden. Das gleiche wird in verstärktem Maß dann auftreten, wenn gar wirkliche kleine Kriställchen, bis in und über kolloide Dimensionen hinauf, in statistischer Verteilung taflig gelagert, vorhanden sind.

Zwei verschiedenartige Wirkungen können eintreten. Sind die Einlagerungsebenen der Fremdteilchen geneigt gegen die Spaltfläche, so ist eine mehr oder weniger starke „Blockierung“ dieser denkbar. Liegen sie einander parallel, wird die Spaltbarkeit eine vorzügliche, durch die Teilchen beförderte sein. Oder gar, hervorgerufen durch diese Einlagerungen, tritt eine ganz neue „Teilbarkeit“ auf, die parallel den Einlagerungsebenen geht.

¹⁾ In Tieftemperatur besitzt NaCl eine (110)-Spaltbarkeit, die nur wenig unvollkommener als die gewöhnliche nach (100) sein soll.

Für beides können Beispiele genannt werden.

Kristalle von Strontiumnitrat-Tetrahydrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besitzen keine Spaltbarkeit. Es besteht der Verdacht, daß die von SÉNARMONT angegebene nach (100) — dieser führte optische Untersuchungen an solchen Plättchen aus — eine durch die Einlagerungen erst erzeugte Teilbarkeit ist; hieraus ist dann wieder ein Hinweis auf die Einlagerungsebene der färbenden Fremdteilchen abzuleiten.

H. E. BUCKLEY nennt solche neu erworbenen Teilbarkeiten mehrfach, ohne allerdings einmal den deutlichen Kausalzusammenhang zu streifen. Bei KClO_4 (58) ist es eine nach (100), bedingt durch die Farbstoffe Methylorange, Resorcingelb, Orange IV, weniger gut noch durch eine Reihe anderer, sämtlich bei einer geeigneten, d. h. oberhalb einer gewissen wirksamen Mindestkonzentration. Ihr Auftreten soll ausdrücklich nicht notwendig mit Trachtänderung, d. h. so, daß (100) selbst etwa groß entwickelt wäre, verbunden sein; dies ist ja auch nicht notwendig. Doch tritt diese Fläche bei Anwesenheit der bestwirkenden erstgenannten Stoffe immerhin bemerkenswert groß in Erscheinung. Die S. 228 besprochene Beeinflussung von K_2SO_4 durch gewisse Alizarinfarbstoffe hat die gleiche, in ihrer Erscheinungsform aber besonders interessante Folge. Es tritt eine neue Teilbarkeit der Kristalle auf nach der vornehmlich angefärbten, induzierten Fläche (100), doch so, daß nur deren Anwachspyramiden sie besitzen, während die übrigen Kristallteile muschlig brechen (Abb. 17).

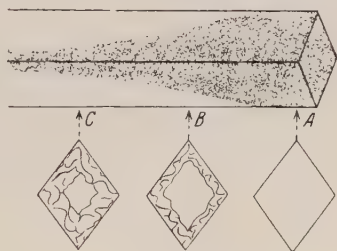


Abb. 17. Zusammenhang von sekundär erworbener Teilbarkeit und Sektorenbau an mit Alizarinorange 5 G angefärbtem K_2SO_4 (nach BUCKLEY).

Wahrscheinlich sind auch die von P. GAUBERT (119) gefundenen „Spaltbarkeiten“ nach (001) und nach (011) bei Phthalsäure so bedingt; diese wird rein als nach (212) gut spaltend angegeben. GAUBERT berichtete zugleich, daß die beiden neuen nur an den mit Methylenblau bzw. Methylblau angefärbten Kristallen auftreten (vgl. auch S. 294).

In Carnallit kommt, ein ins Mikroskopische bis Makroskopische hinsichtlich der Einlagerungen gesteigertes Beispiel, durch die Eisenglanzblättchen eine unvollständige Absonderung nach (001) zustande (S. 250). Besonders bekannt ist die Teilbarkeit der rhombischen und monoklinen Augite nach (100) im Zusammenhang mit den nach dieser Fläche eingelagerten Ilmenitfädelchen. Doch ist bekanntlich dieses Beispiel weniger eindeutig. Die Augite besitzen eine Translationsfähigkeit nach (100). Es ist eine alte Streitfrage, ob die eingetretene Gleitung das Primäre ist, die die Ausscheidung von Ilmenit längs der aufgeblätterten Gleitbahnen begünstigte, oder ob die Ausscheidung

umgekehrt das Eintreten von Gleitungen erleichterte. Beides ist in unserem Fragenzusammenhang offenbar von Interesse.

Die Realkristalltheorie will voraussehen, daß Kristallbaufehler die Festigkeit erniedrigen, indem sie den wirksamen Querschnitt stark herabsetzen. In der Tatsache, daß man in vielen Versuchen jedoch gerade das Umgekehrte beobachtet, hat man grundsätzlich Schwierigkeiten für diese Theorie der Baufehler sehen wollen (U. DEHLINGER (3*)) und eine andere Möglichkeit einer andersartigen und neuen theoretischen Entwicklung gekennzeichnet, die davon ausgeht, dem Idealgitter mit nichtlokalisierter Bindung die Schubfestigkeit Null zu geben, während sich die Schubspannung bei Übergang zur lokalisierten Bindung mehr und mehr erhöht (Grenzfall etwa der vollkommen spröde Diamant¹⁾).

Vom Standpunkt der Realkristalltheorie ist dem aber das Folgende entgegenzuhalten (A. SMEKAL (349), (31*)). Es ist wesentlich, die Plastizität von der „verformungsfreien Festigkeit“, der Kohäsion im eigentlich „spröden“ Zustand²⁾, zu unterscheiden und möglichst experimentell abzutrennen. Dies ist bei den Experimenten bei Raumtemperatur noch nicht der Fall; eine Verformung liefert denn auch hier bald der Idealfestigkeit sich annähernde Werte, da sie, ein gitterzerstörender Vorgang, eine Entfernung vom Einkristall in Richtung auf ein immer feinkörnigeres Aggregat liefert.

Für Alkalihalogenide ist es SMEKAL und Mitarbeitern in Tieftemperatur ($\leq -190^{\circ}\text{C}$) gelungen, das angezeigte Sprödigkeitsgebiet zu erreichen. Die Abbildung 18 (= Abb. 32 bei A. SMEKAL (12*))³⁾ zeigt das Ergebnis nach Messungen von W. BURGSMÜLLER (63) an synthetischem NaCl mit zunehmend eingebauten Mengen von SrCl_2 . Es ist dort die Zerreißfestigkeit rund 10^3 mal kleiner als die Idealgitterkohäsion und angenähert temperaturunempfindlich; nimmt man sie daher als Maß der „technischen Kohäsion“, so erweist sie

¹⁾ Es wird aber zugegeben, daß für die Reißverfestigung „die experimentellen Tatsachen noch weniger geklärt“ seien.

²⁾ Spröde soll dabei ein Zustand heißen, „in dem eine plastische Verformung des Kristalls unter Bildung durchlaufender Gleit- oder Zwillinglebenen nicht mehr möglich ist“.

³⁾ Zu den in den Abbildungen auch wiedergegebenen Daten muß aber noch Folgendes bemerkt werden. Es ist die Menge des Schmelzzusatzes angegeben, von dem nur ein an sich sehr kleiner und unbekannter Bruchteil in die untersuchten Kristallstücke eingegangen war. Über einige Versuche einer direkten Bestimmung vgl. S. 380. Natürlich bleiben, was für eine zusammenfassende Betrachtung zur Not ausreicht, angesichts des linearen Zusammenhanges zwischen Kohäsionsgrenzen und Schmelzzusatz die Unterschiede ungeändert, die daraus abgeleiteten Folgerungen also ungestört erhalten.

sich nun als um so stärker herabgemindert, je mehr Fremdstoff der Kristall enthält. — Obwohl experimentelles Material für andere, sonderlich Metalkristalle, nicht vorliegt, meint SMEKAL dennoch dieses wichtige Ergebnis als ein verallgemeinerungsfähiges bezeichnen zu dürfen. Die Temperaturgebiete der Sprödigkeit werden übrigens bei den Metallen sehr schwierig erreichbar tief liegen.

Ganz andersartig ist das Verhalten im temperaturabhängigen Festigkeitsgebiet. Für ein bestimmtes gegebenes Material zeigt ein stark temperaturabhängiger Gang nach einem anfänglichen Absinken, etwa bei Raumtemperatur, mit Steigerung bis zum Schmelzpunkt hin eine zunehmende Verfestigung für den plastischen Realkristall (W. THEILE (383)). Hier ist dann auch ein Anstieg der Verfestigung mit steigender Menge eingebauten Fremdstoffs zu beobachten. Die Erhöhung der Zerreißfestigkeit von Alkalihalogenid mit zunehmender Menge fremder Ionen zeigt sowohl die rechte Seite der früheren Abbildung als auch das in der folgenden Abbildung 19 niedergelegte Ergebnis von Messungen durch W. METAG (255).

Besonders lehrreich ist für uns hier der Vergleich der Verfestigungswirkung zugefügter ein- und zweiwertiger Kationen. Die Wirkung ist auffällig verschiedenartig. Man möchte annehmen, daß die einwertigen Ionen mit ihrer relativ schwachen Wirkung mischkristallartig eingebaut sind, die anderen dagegen, ganz wie es unseren bisherigen Darlegungen entspricht, nach Art anomaler Misch-

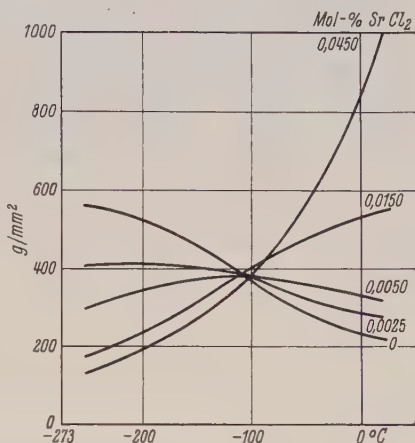


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit für Zug senkrecht (100) von synthetischem NaCl, reinem und mit verschiedener Menge von eingebautem SrCl_2 (nach BURGMÜLLER).

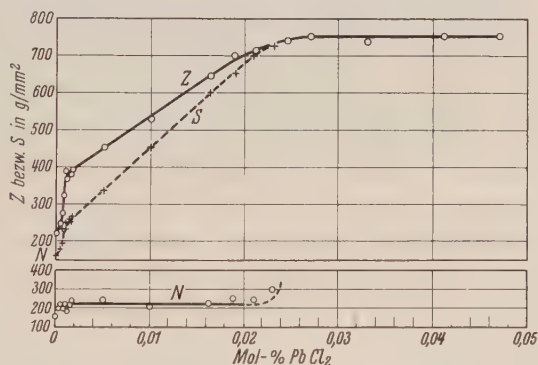


Abb. 19. Zerreißfestigkeit Z, Streckgrenze S und Ultramikronenzahl N synthetischer NaCl-Kristalle mit Bleigehalt (nach METAG).

kristalle und mit einer ganz anderen Art der Bindung und einem ganz anderen Volumeneffekt der Mikroinseln an den „Baufehler“-stellen (Abb. 20).

Man wird bemerken, daß dies noch nicht ganz mit dem Ergebnis optischer Messungen in Übereinstimmung steht; allerdings waren diese gerade in den zweifelhaften Fällen (Cu, Tl) überraschend genug. Hier wären zur Klärung noch weitere Versuche anzusetzen. Sollte sich aber, wie wir annehmen, die obige Hypothese durch fortgesetzte Untersuchungen als begründet erweisen, so wäre in der Ermittlung solcher bestimmter Effekte geradezu wieder ein Mittel zu sehen, über die Art des Einbaus eines Fremdstoffes in ein Gitter auf eine neue, unabhängige Weise experimentell Aufschluß zu erhalten.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang aber noch das Ergebnis

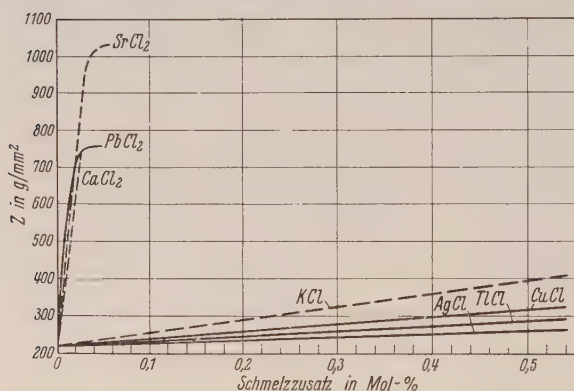


Abb. 20. Vergleich des Einflusses des Einbaus ein- und zweiwertiger fremder Kationen auf die Zerreißfestigkeit synthetischer NaCl-Kristalle (nach METAG).

von W. METAG (a. a. O.) (Abb. 19), daß der Verlauf der Zerreißfestigkeit und auch der Streckgrenze des gleichen Steinsalzes in Abhängigkeit von der eingebauten PbCl_2 -Menge drei Abschnitte erkennen laßt. In jedem verläuft die Kurve in sich linear, jedoch besitzen sie eine verschiedene Neigung im Diagramm;

die zugehörigen ermessenen Ultramikronenzahlen N sind ebenfalls eingetragen. Auch METAG weist schon auf die Möglichkeit einer unterschiedlichen Einbauart hin — vielleicht sind auch nur merklich verschiedene Bruchteile des ursprünglichen Schmelzzusatzes eingebaut —, doch muß er eine Entscheidung völlig offen lassen und auf quantitative Absorptionsmessungen verweisen. Es sei hinzugefügt, daß die Messungen bei Cu-, Tl-, Ag-Zusatz ein derartiges Verhalten nicht erkennen lassen.

In Tiefsttemperatur wird durch den Einfluß von Fremdatomen, sofern sie atomdispers verteilt sind, auch die Streckgrenze, d. h. die Lage des „deutlichen“ Plastizittsbeginns, immer mehr herabgesetzt, Verformung durch Gleitebenenbildung also gefördert. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Streckgrenze langsam ab, und im oberen Temperaturgebiet steigt sie auch wieder mit der Zahl der

Fremdatome etwa linear an (Beispiele bei W. METAG (a. a. O.)). Diese Wirkung kann nach SMEKAL wie folgt verstanden werden.

Der Einfluß kann grundsätzlich von zweierlei Art der Wirkung sein. „Sie kann sich darauf beschränken, eine Beeinflussung des Zustandes der benachbarten Lockeratome herbeizuführen“ durch Vermehrung und gleichmäßige Verteilung der Kristallbaufehler und damit „örtliche Beförderung der Selbstdiffusion“: es kann aber auch eine „Keilwirkung“ auf die benachbarten Kristallbereiche und damit deren mehr oder weniger gute Parallelorientierung ausgeübt werden. Diese letztere stimmt auch besser zu unserer früher wachstumskinetisch begründeten Anschauung dieses atomdispersen Einbaus. Die dadurch hervorgerufene „Selbstsperrung“ bei erstmaliger Verformung des Kristalls, die ja an diesen chemischen Kristallbaufehlern einsetzen soll, ergibt eine Verfestigung. Von vornherein verhielte sich danach dann ein verunreinigter Kristall wie ein reiner bereits etwas verfestigter!¹⁾

In der Praxis der Metallkunde kennt man eine derartige Verfestigung des Materials durch Fremdstoffgehalt als eine „Blockierung“ der Gleitebenen schon länger (P. LUDWIK). Man soll sie sich aber nicht so grob als eine Art Vernagelung derselben vorstellen, wie G. TAMMANN (18*) ganz richtig bemerkt. Man müßte den feinen Nadelchen oder Lamellen Festigkeitseigenschaften zuschreiben, „die die ihrer Natur nach zu erwartenden außerordentlich übertreffen“, um die durch ihre Ausscheidung bewirkte Erschwerung des Gleitvorganges zu verstehen. Die Meinung, daß hochdisperse Ausscheidungen stärker als gröbere blockieren, ist auch schon früh von Z. JEFFRIES und R. S. ARCHER (vgl. 9*) vertreten: ähnlich äußerte sich auch W. ROSENHAIN. Ähnlich ist es bei der nachher zu besprechenden Härte, wo der Praktiker (vgl. M. HANSEN (155)) erkennt, daß die „härtenden“ Kristallarten an sich weicher seien als die „lösende“, so daß also nur ein gewisser, das Raumgitter am stärksten störender Dispersitätsgrad maßgebend sein müsse, nicht aber die Eigenhärte jener Kristallarten, die man (vgl. unten) als ausgeschiedene bemerkt.

Nach E. SCHMID und P. ROSBAUD (333) soll Cadmium in Zink

¹⁾ Die von A. SMEKAL und Schule genauer behandelte photochemische Elastizitätsgrenze (12*, Ziffer 22, auch (347)) soll die ersten wirklichen und örtlichen Veränderungen von Kristallbaufehlern anzeigen; sie scheint vom Fremdstoffeinbau und seiner Menge unabhängig. Es ist dies in Meßreihen von E. POSER an NaCl mit SrCl_2 -Gehalt nachgewiesen. Sie ist demnach eine wahre Elastizitätsgrenze, während die strukturempfindliche und plastische Formänderungen anzeigende „Streckgrenze“, wie beispielsweise wieder POSERS Daten zeigen, von der Zahl eingebauter Fremdatome abhängt und etwa linear damit ansteigt. An jene ersten molekularen Vorgänge anschließende Verformungen, d. h. Gleitungen längs „durchlaufender“ Gleitebenen, und Verfestigungen längs ihnen werden von Fremdstoffen entscheidend, und im Sinne einer Verfestigung, beeinflusst.

dessen Reißverfestigung erhöhen. Es könnte dies als ein Analogon zum Verhalten von Salzkristallen aufgefaßt werden. Doch ist der Befund etwas auffällig, da nach den Untersuchungen von M. STRAUMANIS (vgl. S. 232) Cd-haltiges Zink keinen Mischkristall mit homogener Verteilung der Fremdatome darstellt, sondern dieser Fremdstoff in Molekularschichten nach der Basis des Wirtgitters eingelagert sein soll, der Basis (0001), die aber die Reißfläche selbst ist.

Während Salmiak bei Zimmertemperatur als ausgesprochen plastisch zu bezeichnen ist, ebenso wie übrigens auch die mutmaßliche und erstmalig von A. NEUHAUS (268) genauer untersuchte Gastkomponente $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sind nach den Erfahrungen desselben die anomalen Mischsysteme der Eisensalmiakgruppe spröde, teils sogar von muschligem Bruch. Dementsprechend lassen sie sich im Gegensatz zum reinen Wirt im Mörser gut zerkleinern und pulvern. Nach NEUHAUS läge damit hier der sehr interessante Fall vor, daß durch den Mischungsmechanismus zwei plastische Komponenten einander gegenseitig die Gleitflächen „fixieren“. Höchstwahrscheinlich hiervon abhängig ist auch die Spaltbarkeit der Mischsysteme besser als bei reinem Salmiak.

NEUHAUS hat völlig Recht, in den angegebenen Tatsachen ein gewichtiges Argument gegen eine isomorphe Beimischung zu finden.

Hierunter fallen dann auch Fragestellungen wie die folgende. Silberchlorid soll bis zu 12 Mol.-% CuCl , mit LiCl bis zu 20 Mol.-% Mischkristalle bilden, mit NaCl bekanntlich eine lückenlose Reihe solcher. Zeigen schon gewisse Phosphore — dort ist das Verhältnis der Komponenten nur ein umgekehrtes — Erscheinungen, die Zweifel an der Natur der Mischgebilde erwecken, so unterstützen in solchen Angaben wie die nachfolgenden. AgCl läßt sich nach G. TAMMANN (373) wie Metalle kaltbearbeiten, d. h. es ist bei Zimmertemperatur so plastisch, daß es sich etwa walzen läßt. V. CAGLIOTI (65) fand nun, daß schon 0,1 % CuCl , LiCl in etwas größerer Menge erst und NaCl oberhalb 1,9 % diese Möglichkeit zur Kaltbearbeitung völlig vernichtet. Es sind dies Wirkungen, die bei echter Mischkristallbildung ziemlich unverständlich erscheinen, jedoch ganz im Rahmen der möglichen Erwartungen liegen, wenn es sich um den andersartigen Einbau einer fremden Komponente anderer Kristallstruktur, sei es welchen Dispersitätsgrades auch immer, handelt. Es bleibt nur die Frage, ob dieses geänderte Verhalten auch bei höheren Konzentrationen der Fremdkomponente erhalten bleibt!

Als Ergebnis der Untersuchungen an Ionenkristallen wird insgesamt ausdrücklich hervorgehoben, daß Festigkeitssteigerungen nicht gefunden werden, wenn sich durch Trübung eine ultramikroskopische Ausscheidung, eine eigentliche amikroskopische Kristallbildung anzeigt.

Die Änderungen der Festigkeitseigenschaften sind also wohl nur durch amikroskopische, „wahrscheinlich molekular-disperse“ Einlagerung bedingt. Damit ist die Verbindung hergestellt zu den Ergebnissen metallkundlicher Forschung und dem dort schließlich entworfenen, ganz analogen Bilde der Härtungsvorgänge.

Der Sinn jener schon kurz behandelten „Vergütungsprozesse“ war ja, einmal entdeckt, gerade die Härtung der betreffenden Materialien, eine Steigerung der Festigkeitseigenschaften. Meist ist nur die Kugeldruckhärte (Brinellhärte) gemeint und vermessen. Auch ist zu beachten, daß es sich fast ausschließlich um polykristallines Werkmaterial handelt; doch liegen auch, gerade zur Klärung der wissenschaftlichen Grundfragen, einige Angaben über Einkristalle vor.

Zunächst muß hier, zwecks Vergleichs und in Ergänzung der einleitenden Angaben, an die geläufige Erfahrung erinnert werden — wir befinden uns dabei nach SMEKAL bei diesen Metallen immer im Hochtemperaturgebiet des plastischen Realkristalls —, daß ein geringer Zusatz eines Fremdstoffs, der als Mischkristall in Lösung geht, Festigkeit und Härte erhöht und dies um so mehr, je geringer seine chemische Verwandtschaft zum Grundmetall ist. Abbildung 21 nach dem Lehrbuch von E. PIWOWARSKY (9*) bringt dies zur anschaulichen Darstellung. Dem Kristallchemiker, der alsbald die Vernachlässigung kristallographischer Gesichtspunkte, nämlich bezüglich der Einbauart des Fremdstoffs ins Gitter, durch den Techniker bemerkt, fällt dabei das Folgende auf. Offenbar liegen zwei Gruppen von Fremdelementen vor: Die einen, von schwacher Wirkung, bilden Substitutionsmischkristalle, die anderen können Einlagerungsmischkristalle bilden — hier kommen sofort zum Verständnis der höheren Wirkung Gedanken über molekulare Blockstruktur des verunreinigten Kristalls zu Hilfe — oder, wahrscheinlicher, es handelt sich um den Einbau nach Art anomaler Mischkristalle, es haben sich kleine Bereiche der Verbindungen des Grundmetalls mit jenen Fremdelementen gebildet, wie sie ja als härtende Körper sogar in mikroskopischer Größenordnung bekannt sind (vgl. S. 304).

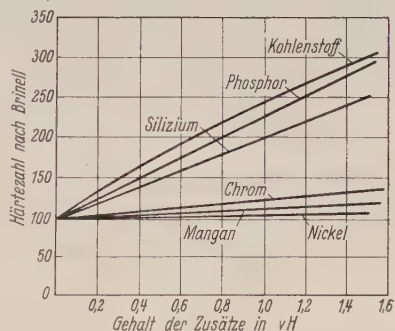


Abb. 21. Einfluß verschiedener Zusätze auf die Härte von reinem Eisen (nach GOERENS aus PIWOWARSKY (9*)).

Auf jeden Fall springt als wesentlich sofort die Analogie zu den soeben bei Ionenkristallen besprochenen Verhältnissen in die Augen.

Und der Effekt, der die grundsätzliche Bedeutung unseres Bauprinzips für die Herausbildung dieser abnormen Eigenschaften des verunreinigten Materials herstellt, liegt ganz auch in der Richtung dessen, was die nun zu besprechenden eigentlichen Härtungsvorgänge haben erkennen lassen.

Betrachtet man für einen bestimmten Arbeitsgang einmal die Änderung der Härte mit der Zeit, so zeigt sich der folgende grundlegende Vorgang. Im einfachsten Fall beobachtet man einen (mehr oder weniger langsamen) Anstieg zu einem Maximum (Abbildung 22), schließlich wieder einen Abfall. Die früheste Erklärung für den ersten Anstieg und für das Maximum war die naheliegende: Sie sind bedingt durch die Ausscheidung bei dem Entmischungsvorgang des vorgegebenen übersättigten Mischkristalls (um nur in diesem einfachsten Beispiel, wie früher, den Gedanken vorzuführen), die maximale Härte an eine bestimmte Teilchengröße gebunden (Theorie der „kritischen Dis-

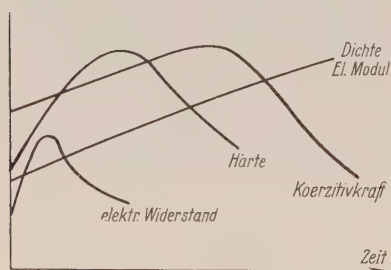


Abb. 22. Gang verschiedener Eigenschaften mit der Zeit bei einem Ver- gütungsprozeß (schematisch).

persion“ von MERICA, vgl. 9*). Aber schon der Wiederabfall mit der Zeit mußte stutzig machen; er war dann anomal. Überhaupt hat eine solche Theorie der Ausscheidungshärtung ihre Schwierigkeiten, denn nach der klassischen Theorie des heterogenen Gleichgewichts sollte die Aufhebung einer Übersättigung die Härte gar nicht erhöhen, sondern erniedrigen (G. MASING (a. a. O.)).

Außerdem wurden Fälle bekannt, wo mehrere Maxima und zwischengelegene Minima durchlaufen werden (z. B. nach P. WIEST in Cu-Ag mit 5 % Ag). Ferner muß gesagt werden, daß dieser Ablauf sich doch als sehr wesentlich abhängig auch von der Anlaßtemperatur erwies. Heute kennt man ja schon die Begriffe einer Kalt- und Warmausscheidungshärtung (vgl. S. 320).

Geklärt werden die Verhältnisse daher erst, wenn man zugleich den Gang einer Anzahl anderer Eigenschaften gleichzeitig studiert und ebenfalls die schon oben diskutierten Röntgeneffekte mit zur Beurteilung heranzieht.

In der Abbildung 22 ist schematisch der im Einzelverlauf ähnliche Gang anderer Eigenschaften zusätzlich eingetragen. Die Erfahrung lehrt, daß jede sich individuell verhält. Die Maxima liegen auch gar nicht an der gleichen Stelle. Das bedeutet, daß gar nicht das gleiche Stadium der „Ausscheidung“, d. h. also der gleiche Dispersitätsgrad, die gleiche erreichte Größe ausgeschiedener Fremdbereiche,

für verschiedene Eigenschaften etwa dasselbe Ergebnis hat¹⁾. (Vgl. auch noch im nächsten Abschnitt.)

Am eindeutigsten ist noch das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit.

Nach den dafür gültigen Regeln sollen Gemenge metallischer Kristallarten sich wenigstens sehr angenähert einfach additiv verhalten. Praktisch sind die Werte immer etwas geringer (vgl. 2*, 18*). Der elektrische Widerstand verdünnter Metallegierungen (Mischkristalle) ist etwa linear ansteigend mit dem Fremdmetallgehalt. Wie binäre Verbindungen innerhalb einer Mischkristallreihe sich singulär verhalten — auch das Problem geordneter oder ungeordneter Verteilung spielt herein —, wurde schon Teil I besprochen (vgl. dort Abb. 9). Die wirkliche Ausscheidung einer definierten Kristallart bei der Vergütung sollte stets eine Erhöhung des elektrischen Leitvermögens gegenüber dem Zustand des übersättigten Mischkristalls bringen. Statt dessen sinkt es zunächst langsam, um erst allmählich nach Durchschreiten eines Minimums wieder anzusteigen. Nur bei relativ hoher Anlaßtemperatur, bei der ja eine relativ frühe und schnelle wahre Abscheidung eines Segregats erreicht wird, ist ein Abfall gar nicht mehr zu bemerken (G. MASING u. O. DAHL (251) an Cu-Be-Legierungen bei 350° C). Immer aber ist ein einfacher und durchsichtiger Zusammenhang mit dem Gang der Härte nicht festzustellen. Mit Recht aber bringt M. HANSEN (155) eine Widerstandsanomalie in Zusammenhang mit den inneren Spannungen im Sammlungsstadium der Entmischung. Auch die röntgenographisch angezeigten Spannungszustände findet man nur im ersten Stadium mit dem ungewöhnlichen Gang des elektrischen Widerstandes. Schon W. ROSENHAIN (1923) hielt eine Widerstandsanomalie für eine Begleiterscheinung einer hochdispersen Ausscheidung.

Durchaus komplizierter sind die Verhältnisse bei Legierungen, die im abgeschreckten Zustand aus einem übersättigten Mischkristall intermediärer Zusammensetzung bestehen wie im System Zn-Cu im $(\alpha + \beta)$ -Gebiet mit 61—54,3% Cu, die nach dem Zustandsschaubild durch Abschrecken bei Temperaturen oberhalb der $\beta / (\alpha + \beta)$ -Grenzkurve in den Zustand eines bei Raumtemperatur übersättigten β -Mischkristalls überführt werden und beim Anlassen bei erhöhter Temperatur sich dann unter Ausscheidung des gesättigten Mischkristalls (α) mit 61% Cu entmischen. Hier kann man für die Eigenschaften anomales Verhalten erwarten. Die Kristallart β hat geordnete Verteilung (Innenzentrierung nach Art von CsCl); beim Altern soll daraus α werden mit statistischer Verteilung der beiden Elemente, was recht verschieden

¹⁾ Eigenschaften, die wie der Elastizitätsmodul und das Volumen nicht von der Dispersität der Phase, sondern nur deren Menge bestimmt sind, zeigen keine „Anomalien“!

von der Entmischung eines idealen Mischkristalls ist. Ferner hat nun hier auch β einen kleineren elektrischen Widerstand als das Gemenge des entmischten Zustands; bei der Vergütung ist also die Annäherung an einen höheren Wert zu erwarten. Bei hinreichend hoher Anlaßtemperatur tritt dies auch ein. Bei niederen Temperaturen erhält man aber einen komplizierten Gang: zunächst eine sprunghafte Erhöhung, dann eine Periode konstanten Werts, darauf einen langsamen Anstieg zu einem Maximum, dem schließlich ein Abfall auf einen Endwert folgt (M. HANSEN (155)). Der erste Sprung soll mit der Entmischung nichts zu tun haben; HANSEN bringt ihn mit einer vorausgehenden, in homogener Phase verlaufenden Verteilungsänderung von Zn und Cu zusammen. Der zweite Kurventeil hat ein anomales Maximum wegen der mit der zunächst hochdispersen Entmischung verbundenen inneren Spannungen; der Anstieg ist daher zunächst größer, als dem normalen Gleichgewichtszustand am Ende entspricht, der schließlich beim fortgeschrittenen Altern durch einen letzten Abfall erreicht wird!

G. MASING und O. DAHL (251) beobachteten während der Vergütung von Kupfer-Beryllium-Legierungen (mit 2,5% Be) bei 350° C beim Ätzen sowohl auf den primären α -Kristallen (mit dem Gitter des Kupfers) als auch den β -Kristallen gesetzmäßig gelagerte feine Streifungen. Sie führten diese zurück auf die beginnende Ausscheidung der γ -Kristalle (CuBe mit regelmäßiger Verteilung, kubisch raumzentriert) aus der α -Phase und auf den eutektoiden Zerfall der β -Kristalle in $(\alpha + \gamma)$. Ihre stärkste Entwicklung war dann zu beobachten, wenn die maximale Vergütungshärte gemessen wird; dies erscheint nach allem eigentlich recht früh. Eine Auflösung des Gefüges in dem Sinne, daß individualisierte Ausscheidungsteilchen zu sehen sind, war aber auch bis zu den stärksten Vergrößerungen nicht möglich. (Eine kristallonomische Festlegung der Orientierung wurde nicht versucht.) Das allmähliche Wiederverschwinden der Streifung bei weiterem Fortschreiten wurde auf eine Ballung zu gröberen Partikeln zurückgeführt, wodurch sie nun zwar nicht „ihre gesetzmäßige Anordnung auf bestimmten Ebenen verlieren“, doch vielleicht etwas weniger ausgeprägte feinstlamellare Textur zeigen!

Aus allem, kontrolliert durch die röntgenographische und auch mikroskopische Untersuchung der Proben, hat sich jedenfalls ergeben, daß es gar nicht die Ausscheidung selbst ist, die die Härtesteigerung verursacht. Vielmehr liegen Kurvenanstieg als auch Maximum im Gebiet der Vorstadien, der „Sammlung“, bei dem noch subkolloiden Verteilungszustand der fremden Kristallart. Die wirkliche spätere Abscheidung („Koagulation“) hat dann tatsächlich eine zunehmende Erniedrigung

der Härtewerte zur Folge. Dieser Deutung entsprechend erreicht man eine Härtung auch beträchtlich schneller bei höherer Anlaßtemperatur: bei Zimmertemperatur stellt sie sich erst nach längerer Lagerung ein.

Ein völliges Analogon zu diesem Eigenschaftsverhalten hat man in den Festigkeitseigenschaften der Zwischenzustände bei den vorher behandelten Umwandlungen. Wir geben nachstehend einige Daten nach den Angaben von U. DEHLINGER und L. GRAF (82) über den tetragonalen Zwischenzustand von AuCu:

	Zwischenzustand		Endzustand		Reines Cu
	Kristall Nr. 12	14	Kristall Nr. 12	10	
Fließfestigkeit in kg mm^2	60	56,6	3,6	8,3	1,9
Zugfestigkeit in kg mm^2	64	70,3	32,5	35	15
Dehnung in %	—	6	35	—	90

Die Ursache ist (U. DEHLINGER (4*)) die früher geschilderte, innerhalb des Gitters auftretende spezifische Atomverteilung mit ihrem Gefolge innerer Spannungen, die u. a. den ungeordneten Bereichen die Gitterkonstante der geordneten aufzwingen. — Interessant ist die Begründung für diejenigen Fälle wie AuCu_3 , bei denen eine derartige Härtesteigerung im Zwischengebiet nicht beobachtet wird. Anscheinend ist es dort die gleichbleibende Symmetrie der Zustände mit ihren „kugelsymmetrischen Spannungen“ — soll doch nur eine größere kubische Zelle in eine ebensolche kleinere überführt werden. So sind es bei dem tetragonalen AuCu, verglichen mit der kubischen Form, inhomogene randliche „Schubspannungen“ an den abgeänderten Bereichen.

5. Magnetische Eigenschaften

Es sei noch kurz auf die magnetischen Eigenschaften eingegangen. Die allerneueste Zeit hat erhebliche Fortschritte in der Aufklärung des Magnetismus erzielt. Es zeigte sich, daß dadurch diese Eigenschaft berufen ist, zu einem wesentlichen Teil an der Lösung von Konstitutionsfragen metallischer Stoffe beizutragen. Dadurch gewinnen sie auch für unsere Problemstellung Interesse. Eine übersichtliche Darstellung dieser Anwendungen und eine Zusammenfassung des Schrifttums gab A. KUSSMANN (34*) (vgl. auch den Anhang in SACHS (10*, III) und (33*)), der wir das Wesentliche entnehmen.

Zu den auf diesem Wege lösbaren Fragen gehören z. B. das Vergrünungsproblem und die in Teil A bei den Metallen aufgeworfenen Fragen der Verunreinigungen und ihrer Erscheinungsform. Denn die bisherigen Methoden betreffen gewissermaßen (W. GERLACH (10b)) „Mittelwertsgrößen“ — mechanische Eigenschaften, spezifisches Gewicht, elektrischer Widerstand —; hier aber handelt es sich um Eigen-

schaften der Atome selbst. Atomare Veränderungen müssen sich unverfälscht und eindeutig abspiegeln und beurteilen lassen.

Nach der heutigen Anschauung ist der Magnetismus eine Eigenschaft der Elektronenkonfigurationen der Gitterbausteine (Dia- und Paramagnetismus [einschließlich Ferromagnetismus], je nachdem ob abgeschlossene oder unabgeschlossene Elektronenschalen vorliegen). Bei metallischen Stoffen tritt zu diesem Anteil der Bausteine noch der der freien Leitungselektronen. So sind zwar die magnetischen Eigenschaften nicht unabhängig von der Kristallstruktur, haben aber nichts unmittelbar mit den anderen physikalischen, auch elektrischen, Eigenschaften zu tun.

Als bald zum Ferromagnetismus mit der so stark gesteigerten Suszeptibilität ein Wort, das die Reinheit des Materials anbelangt. Kaum nachweisbare Spuren des fast allgegenwärtigen Eisens entstellen die Effekte, die man messen will (Größe und Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilität auf Grund der 10^6 -fach höheren Eigenssuszeptibilität). Bei höchster „Reinheit“, d. h. nur sehr geringfügigen Gehalten an Eisen, kann man bereits auf Grund der magnetischen Methodik selbst, mittels der starken Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität von kompliziertem, aber bekanntem gesetzmäßigem Gang, rechnerisch korrigieren, d. h. rückwärts den Gehalt bestimmen.

Für die beabsichtigten Anwendungen ist wichtig die Kenntnis des Additivitätsgesetzes der Suszeptibilität für heterogene Gemenge. In festen Lösungen treten Abweichungen von der Mischungsgeraden auf, während intermetallische Verbindungen auch hier singuläre Extremwerte in den Systemen darstellen. Hinsichtlich der Abweichung bei Mischkristallen betonte E. Vogt (402), daß schon jede solche Störung auf eine über die bloße Mischung hinausgehende Valenzbetätigung der Atome hinweise.

Wir bringen nur zwei wichtige und interessante Anwendungen. Wir erinnern an die DEHLINGERSche Auffassung der Umwandlungskinetik mit ihren zwei zeitlich sogar getrennten Teilvorgängen, der sehr rasch verlaufenden Änderung der Gittersymmetrie, die ursächlich auf Änderung des Systems von Valenzelektronen zurückgeführt werden sollte, und der langsameren Ordnung durch Platzwechselvorgänge. Die zeitlich verschiedene Koppelung dieser beiden führte zu den „Zwischenzuständen“. Die üblichen Untersuchungsmethoden erfassen nun die Vorgänge im Gesamtkörper; das obige Additivitätsgesetz ermöglicht eine Trennung. Wegen der Verknüpfung des Elektronenmagnetismus mit dem System der Valenzelektronen wird angenommen, daß die Änderung der magnetischen Eigenschaften sich vollständig bei dem ersten Vorgang vollziehen müßte. Messungen von E. Vogt (402) an Au—Cu-Legierungen haben dies aber nicht bestätigt: auch im „Zwischenzustand“ war die Änderung der Suszepti-

bilität noch nicht abgelaufen. Diese noch nicht als abgeschlossen angesehenen Ergebnisse würden also zunächst jener Auffassung der Umwandlungskinetik zuwiderlaufen!

G. TAMMANN und W. OELSEN (I, 112) benutzten die magnetische Unterscheidung von freiem und gelöstem Eisen zur Bestimmung der sehr niedrig gelegenen Löslichkeitsgrenzen der Eisenmetalle in den gesättigten Mischkristallen mit Pb, Ag, Cu u. a., in einem Gebiete also, wo mittels thermischer, mikroskopischer oder röntgenographischer Methodik wieder keine Ergebnisse zu erzielen wären. Ferner verfolgten sie die Vergütung eisenhaltigen Kupfers auf diesem Wege. Es zeigte sich, daß die Magnetisierungsintensität nicht wie etwa die Härte oder der elektrische Widerstand ansteigt, wie es nach der Theorie bei der Ausscheidung freier Eisenteilchen zu erwarten ist. Vielmehr sinkt sie zunächst ab; erst nach längerer Zeit bzw. bei höheren Anlaßtemperaturen steigt sie an auf den dem Zweiphasengemenge zukommenden Wert. Auch hiernach ist also die „Vergütung“ keine eigentliche Ausscheidung, in bester Übereinstimmung mit der auf anderem, z. B. röntgenographischem Weg gewonnenen letzten Anschauung.

Der Vergütungsprozeß ließ sich durch feine Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität schließlich auch bei nicht ferromagnetischen Elementen und Legierungen verfolgen. W. GERLACH und H. AUER (10) maßen starke Erhöhungen der Suszeptibilität; die Anlaßkurven (mit der Zeit) ließen eine deutliche Aufteilung in mehrere, mindestens zwei Teilstücke erkennen. Doch ist das Bild von der Anlaßtemperatur abhängig. Es treten also auch hier vorbereitende und Ausscheidungsstadien auf. Die Diskussion der endgültigen Deutung scheint aber hier noch nicht abgeschlossen.

Für ferromagnetische Elemente enthaltende Legierungen kann insbesondere aus dem Verhalten der Koerzitivkraft (halber Breite der Hystereseschleife) für Vergütungsprozesse ein Schluß gezogen werden. Die Theorie nimmt an, daß die Koerzitivkraft abhängt von elastischen Verspannungen, die in jedem Kristallgitter auf Grund einer Beanspruchung oder besonderer Gefügebedingungen vorhanden sind. Es wurde von A. KUSSMANN und B. SCHARNOW (223) glaubhaft gemacht, daß Mischkristallbildung die K.Kr. im allgemeinen nicht wesentlich ändert, daß aber ein heterogenes Gefüge erhöhte Werte aufweist, die sich aus den von den inneren Grenzflächen ausgehenden Spannungen (Volumenverschiedenheit, verschiedene thermische Ausdehnung) ableiten. Größe der Spannungen auf Grund Oberfläche, Form, Größe und Menge der Homogenitätsbereiche, aber auch spezifische Eigenschaften des Materials noch bewirken das Maß der K.Kr. Für die Beurteilung eines Vergütungsvorgangs auf Grund der K.Kr. folgt daraus,

daß kleine K.Kr. zu erwarten ist für den abgeschreckten Mischkristall, daß dagegen dem heterogenen Ausscheidungsgefüge nach dem Anlassen hohe Werte „magnetischer Härte“ zukommen müssen. Zahlreiche Messungen der neuesten Zeit (vgl. etwa 137, 206, 207, 297) haben dies bestätigt, aber natürlich auch, worauf es uns hier wieder besonders ankommt, Feinheiten im Gange der magnetischen Härte mit dem Fortschreiten der Vergütung aufgezeigt. Es ergab sich da, daß im Anfang eine besonders kräftige Steigerung der K.Kr. gemessen wird, der ein zunächst anomal erscheinender Wiederabfall nach Erreichen eines Maximums folgt. Das Optimum war längst überschritten, ehe überhaupt eine Unschärfe in den Röntgenlinien auftrat. Im Grunde kann aber doch wohl die Deutung in Übereinstimmung mit dem Ergebnis anderer Eigenschaftsmessungen so erfolgen: Die anfängliche hochdisperse Verteilung des Vorbereitungsstadiums hat die größeren verspannenden Oberflächen, die spätere wirkliche Ausscheidung verkleinert diese wieder. Begreiflicherweise ist auch hier die Anlaßtemperatur von erheblichem Einfluß auf den Kurvengang mit der Zeit. Der ganze Verlauf ist dem Gang der Härte ähnlich, ohne eine kausale Verknüpfung direkt zu besitzen.

6. Optische Eigenschaften

Die Optik von Wellen größerer Dimensionen ist den Röntgenwellen in der Nachweisefähigkeit atomistischer Prozesse und so auch von Gitterstörungen kleinen Ausmaßes bekanntlich vielfältig überlegen. So lassen sich denn auch für die Erkenntnis der Eigenschaften anomaler Mischkristalle und damit dann für ihre Diagnostizierung hier tiefer gehende Aufschlüsse erwarten.

a) Lichtbrechung, Doppelbrechung usw.

Fremdstoffe von der Größenordnung von „Verunreinigungen“ werden keinen merkbaren Einfluß auf die Brechungsverhältnisse ausüben. Mit wachsender Konzentration, sofern wir bei der Einlagerung innerhalb submikroskopischer Dimensionen bleiben, muß sich das aber bemerkbar machen. Ein bestimmter Gang, der abhängig ist von der Lichtbrechung der Komponenten, ist zu erwarten. Ein Wegweiser sind in der Hinsicht die von den echten Mischkristallen her bekannten Verhältnisse.

An genauen Daten liegt aber hier kaum etwas vor.

A. NEUHAUS (267) untersuchte besonders stark angefärbte Kristalle von Bariumnitrat-Methylenblau nach der Einbettungsmethode. Er fand innerhalb der 3. Dezimale keine Änderung der Lichtbrechung des Wirts, was wohl angesichts der Spuren des Farbstoffs fast zu erwarten war.

Bei den sehr empfindlichen Kristallen der Eisensalmiakgruppe versuchte A. NEUHAUS (268) Messungen mittels einer empfindlichen, wenn auch streng nicht absoluten Einbettungsmethode. Bei dem Kobaltsalmiak wurde ein nur eben merkbarer Unterschied gegen den reinen Wirtkristall trotz einer Einlagerung von etwa 19% $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet: zwischen γ' und α' konnte nicht unterschieden werden (es kann höchstens sein $\gamma' - \alpha' \sim 0,0002$). Günstiger war es beim Nickelsalmiak; hier ergab sich (immer für die D-Linie)

$$\begin{array}{l} n_{\text{Wirt}} = 1,6422 \\ \left. \begin{array}{l} \alpha' = 1,6433 \\ \gamma' = 1,6438 \end{array} \right\} \Delta = 0,0005. \end{array}$$

Für den Eisensalmiak konnte wegen verschiedener Schwierigkeiten noch nichts ermittelt werden.

Es sei erwähnt, daß der Einbau der später von GRUNER angenommenen Gastkomponente, des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, aus Gründen optischer Daten NEUHAUS unwahrscheinlich war. Dieses Salz hat eine Lichtbrechung von $\sim 1,78$. Beim Einbau von etwa 15% müßte sich ein ganz erheblicher Lichtbrechungseffekt zeigen. Tatsächlich ist aber die Größenordnung auch nur etwa die des Nickelsalmiaks!

Die durch Einlagerung von NaNO_3 anomalen Oktaeder von KJ sind von K. SPANGENBERG (I, 91) auch auf ihre Lichtbrechung verfolgt worden. Während $n_{\text{KJ}} = 1,667$, gehen bei ihnen die Werte herunter bis 1,587. Hieraus wurde, wenn man für NaNO_3 rechnet $\frac{1}{3}(\omega + \omega + \varepsilon) = 1,502$, auf eine maximale Menge von etwa 50% geschlossen.

Bedacht ist dabei bisher wohl nie, daß ein guter molekularer Rhythmus, unter besonders günstigen Wachstumsbedingungen erzeugt, vereinigt mit einer statistischen Verteilung der eingelagerten Komponente in der Wachstumsfläche, eine WIENERSche Schichtendoppelbrechung oder, wie beispielsweise in Fällen wie $\text{KClO}_3 - \text{KMnO}_4$, eine Stäbchendoppelbrechung im Gefolge haben könnte, wobei natürlich der vorhandenen Eigendoppelbrechung einer oder beider Anteile Rechnung getragen werden kann. — Sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß J. FRIEDEL (111) künstlich solche Schichtkörper aus zwei Kristallarten herstellte. Es waren je 15,9 bis 42,5 $\mu\mu$ dicke $\text{AgJ} - \text{CuJ}$ -Lamellen, durch abwechselnde kathodische Zerstäubung von Silber und Kupfer und nachträgliches Jodieren gewonnen. Sie waren optisch einachsig negativ und zeigten sehr geringe Doppelbrechung; bei $\delta_1 = \delta_2 = \frac{1}{2}$ war $|\gamma - \alpha|$ am größten. Man sollte eine Anwendung auf den Miersit versuchen zur Klärung seines Aufbaus und der Auffassung seines chemischen Bestandes.

Gitterstörungen der verschiedensten Art sind zwar, wie gesagt, oft nicht röntgenoptisch, doch durch Beobachtung im gewöhnlichen

Licht nachzuweisen. Diese optischen Störungen, die bei durchsichtigen Kristallen als die kristallonomisch durchaus gesetzmäßigen „optischen Anomalien“ in Erscheinung treten, zeigen schon echte Mischkristalle. Es muß dabei an die SPANGENBERGSche These von ihrem molekularschichtigen Aufbau nach den Wachstumssektoren erinnert werden (Teil I, S. 164). Danach gehen die Anomalien gerade auf die durch den angenommenen Rhythmus gegebene Ordnung des Materials zurück¹⁾. Es ist das durchaus eine Vorstufe zu den ähnlichen Anlagerungsprozessen bei den anomalen Mischungen, bei denen auch von dieser Seite her molekulardisperse Verteilung durchaus als vermittelnde Stufe zu verstehen ist. Zwar kann, wie wir früher ausführten, im allgemeinen nicht der völlig analog übertragene Rhythmus auftreten, wie ihn NEUHAUS sich vorstellte. Jedenfalls wird aber das optische Störungsbild bei diesen anomalen Mischkristallen kaum anders als bei den echten sein können und so kein eigentliches Unterscheidungsmerkmal abgeben, sofern nicht, wie allerdings häufig, mit dem Trichtproblem zusammenhängende Änderungen auftreten.

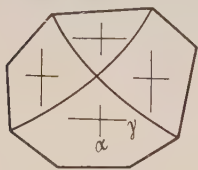


Abb. 23. Kobaltsalmiak,
opt. neg.; Schnitt // (hkl)
(nach NEUHAUS).

In dieser Hinsicht unterstützen die mikroskopisch-optischen Untersuchungen von A. NEUHAUS nun gerade wie die älteren von A. JOHNSON (I, 51) die Behauptung, daß es sich bei den angefärbten Salmiakten nicht um Spannungsdoppelbrechung, sondern um die Eigendoppelbrechung einer eingelagerten anisotropen Gastkomponente handeln müsse, die auch nicht isomorph ist mit dem Wirt. Gerade dies ist von Belang angesichts der neueren Anschauung von GRÜNER, der das kubische oder pseudokubische Doppelsalz eingelagert sein läßt, dem eine größere Strukturverwandtschaft zum Salmiak zuerkannt werden muß. Folgende Abbildung 23 zeigt die äußere Wachstumsbegrenzung eines Kobaltsalmiaks in einem Schnitt nach (hkl) und mit Einzeichnung der Auslöschungskreuze die optische Felderteilung. Man erkennt eine strenge Bindung an bestimmte Wachstumsflächen. Spannungsdoppelbrechung ist abhängig von der Flächenbegrenzung und ruft demgegenüber eine Sektorenteilung nach allen W-Flächen hervor.

Beim Kobaltsalmiak beobachtete SCHROEDER VAN DER KOLK (nach NEUHAUS, a. a. O.) verwickelte Verhältnisse. Mit Zonarbau war Änderung des optischen Charakters von intensiv positiver Doppelbrechung im Innern, abnehmend über Null bis zu optisch negativer in der

¹⁾ Zu einem ähnlichen Schluß gelangte in einem speziellen Fall auch F. K. DRESCHER (88). Mimetesit von Tsumeb wird zwar durch einen P_2O_5 -Gehalt anomal zweiachsig, der von Tsumeb ist einachsig auf Grund von Kompensationswirkung („gesetzmäßige Anordnung und gegenseitige Überlagerung kleinster Teilelemente“).

äußeren Zone vorhanden. Auch NEUHAUS' Messungen offenbaren am Nickelsalmiak solche Änderungen; während die Doppelbrechung in Schnitten $\{100\}$ nach außen ansteigt, wächst sie in Schnitten $\{111\}$ gerade umgekehrt von außen nach innen. — P. GAUBERT vermochte gleichzeitig Eisen- und Nickelsalz in Salmiak derart einzulagern, daß die positive, an $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geknüpfte anomale Doppelbrechung durch die negative, mit Einlagerung des Eisensalzes verbundene praktisch gerade aufgehoben wurde, so daß der Mischsalmiak optisch „neutral“ war (nach NEUHAUS, a. a. O.).

Von besonderem Interesse ist die Ansicht von MASCHKE-VATER (247), daß auch Gummi arabicum, das die den früher gemachten Angaben (S. 291) gleichsinnige, wenn auch schwächere Trachtbeeinflussung von Gips erzeugt, in molekularer Zerteilung in dessen Kristallen eingeschlossen werde. Bemerkenswert ist dabei die Feststellung, daß eine Kristalltafel nach $\{010\}$ zwar einheitliche Auslöschung, doch innerhalb der Sektoren eine etwas verschiedene Doppelbrechung besitzen soll. Tritt hier eine zusätzliche WIENERSche Schichtendoppelbrechung auf?!

Übrigens wurden derartige Anomalien auch gefunden in NaClO_3 bei Anwesenheit von Natriumthiosulfat als Lösungsgenossen, das bekanntlich tetraedrische Tracht begünstigt. Die Sektoren dieser Tetraederflächen, in denen nach der Meinung von C. W. BUNN (a. a. O.) die Verunreinigung angehäuft ist, sind stärker doppelbrechend. Bei dem von H. E. BUCKLEY untersuchten Fall K_2SO_4 mit KClO_3 als Lösungsgenossen beobachtete weiter BUNN für die angeblich aufnehmende Flächenart $\{001\}$ verringerte Doppelbrechung; desgleichen mit KNO_3 als Lösungsgenossen. Der Schluß auf geringe Anwesenheit des Lösungsgenossen in den ausgefallenen Kristallen ist natürlich nicht von der Hand zu weisen. Chemisch-analytisch war wohl bisher nie etwas nachgewiesen (vgl. aber S. 273). Hier wären zur Entscheidung, die ja wichtig genug ist, empfindlichere optische Methoden am Platze. Sie wären zu vereinigen mit eingehenderen Strukturvergleichen nach Art der am Paar KClO_3 — KMnO_4 durchgeführten, um insgesamt Bindendes aussagen zu können. BUCKLEYS Ergebnisse reichten nicht aus (vgl. S. 271).

In durchsichtigen Salzkristallen bewirkt eine Entmischung infolge der zahllos auftretenden neuen optischen Grenzen naturgemäß eine Trübung. Dann sind jedoch die Teilchen bereits groß gegenüber den Lichtwellenlängen. Im amikroskopischen Gebiet geht dieser Trübung häufig eine Opaleszenz voraus, soweit nicht direkt ein orientierter Beugungsschiller auftritt. Es scheint dies mit der Höhe der Symmetrie des Kristalls zusammenzuhängen. Jedenfalls beobachteten G. TAMMANN und A. RUPPELT (378) die erstere bei der Entmischung regulärer Alkalihalogenidmischkristalle. Die an den

Metallen entwickelten Vorstellungen auf diese Ionenkristalle übertragend, sahen sie dann in der Opaleszenz ein Anzeichen für die Sammlung der Kationen auf gewissen Gittergeraden, das Vorstadium eigentlicher Entmischung.

Auf die Benutzung von Beugungserscheinungen als sicheren Nachweis zur Erkennung vorhandener, sonst nicht sichtbarer orientierter Einlagerungen braucht nur kurz hingewiesen zu werden. Als bekanntestes Beispiel kann der Mondstein oder der schillernde Feldspat von Frederiksvärn genannt werden um so eher, als durch die schon erwähnten röntgenographischen Untersuchungen die eindeutige Zuordnung der Erscheinungen gesichert ist.

Auf die Benutzung ultramikroskopischer Beobachtungsmethoden für unsere Zwecke sei hier nachdrücklichst hingewiesen. Das Ultramikroskop kann uns durch den Aufschluß über den Dispersitätsgrad der Gastkomponente wertvolle Dienste leisten.

Der Asterismus selbst von gröberen, stenglig nach bestimmten Gitterrichtungen orientierten Einschlüssen wie im Glimmer ist allgemein bekannt. Sternsaphir und Sternrubin seien ferner hervorgehoben, bei denen ein wogender Lichtschein auf Platten nach der Basis von feinsten Nadelchen von Rutil herrührt, wie man sie in diesen Fällen aber auch schon z. T. mikroskopisch erkennt. In anderen Fällen weist ein solcher Lichtschein auf Einlagerungen hin, die man wie beim Mondstein noch nicht lichtwellenoptisch sieht und hinsichtlich deren Chemismus nur mehr oder weniger unsichere Vermutungen bestehen. Es sei in dieser Beziehung an Granat erinnert, der nach R. BRAUNS (40) Nadelchen parallel den Kanten des Rhombendodekaeders beherbergen soll, deren Natur als unsicher angegeben wird. Einen Asterismus, durch sie verursacht, sah BRAUNS nicht, während DESCLOISEAUX und ROSENBUSCH solchen angaben. — Auch getemperte Spinelle mit Tonerdeüberschuß besitzen auf Grund der auch anders sichergestellten subkolloiden bis kolloiden Ausscheidungen Asterismus (F. RINNE (1, 80)). — Bemerkenswert erscheint auch die Angabe, daß die schon besprochenen Gipskristalle zuweilen (191) einen Asterismus zeigen sollen und daß dieser in Spaltplatten $//$ (010)-Strahlen etwa senkrecht (100) und (101) hat, also etwa senkrecht zu den (projizierten) Einlagerungsebenen der mutmaßlich kolloiden trübenden Teilchen des „Sanduhrbaues“.

Wichtiger für schnelle diagnostische Zwecke sind die Absorptionsverhältnisse gemischter Systeme dort, wo es sich um eine färbende Komponente handelt. Wird eine Gastkomponente nach Art anomaler Mischkristalle, sei es auch von molekulardisperser Verteilung, eingelagert, so ist in der Tat zu erwarten, daß sie die ihr eigentümlichen Absorptionen dem farblosen Wirt aufprägt. Dieser zeigt eine falsche Absorption. Ist der Wirt ein regulärer Kristall,

so werden seine angefärbten Sektoren für den häufigeren Fall, daß die färbende Komponente eine anisotrope Kristallart mit Pleochroismus darstellt, je einen definierten, auf die Gastkomponente deutenden Dichroismus in jedem Schliff zeigen, verbunden mit dem Einfluß der vorher besprochenen Eigendoppelbrechung jener. Derartige Erscheinungen sind im Schrifttum niedergelegt z. B. über die von Methylenblau angefärbten Erdalkalinirate, über Alkalihalogenide mit Murexid, ebenso über Alaune mit verschiedenen Farbstoffen¹⁾. Einzelheiten mögen hier übergangen werden. — Ist der Wirt selbst optisch anisotrop, können Komplikationen höchstens dort auftreten, wo — der Wirt auch als absorbierend vorausgesetzt, — beider Absorptionsellipsoide zueinander allgemeine Lagen einnehmen.

Bei einer strukturgleichgültigen adsorptiven Einlagerung sollte wegen der damit verbundenen ungeordneten Lage der Einzelpartikel des eingebauten Lösungsgenossen kein derartiger Effekt zu erwarten sein. Das ist auch in der Tat das, was P. GAUBERT in zahlreichen Fällen seines zweiten Typus der „solutions solides“ beobachtete und beschrieb. Dann bleiben die optischen Bezugsrichtungen des Wirtgitters maßgebend. Bei dem dann beobachteten Pleochroismus angefärbter Kristalle liegt das Absorptionsellipsoid parallel gerichtet der Indexfläche des Wirts, und zwar liegt das Maximum der Absorption parallel der Schwingungsrichtung für den größten Brechungsindex (Regel von BABINET).

Der mögliche Einfluß der Raumerfüllung und Gestalt großer, sehr unsymmetrischer Moleküle mag aber immerhin auch hier das Bild der Erscheinungen nach diesen einfachen Regeln stören. Gewisse Unstimmigkeiten in den von GAUBERT im Laufe der Jahre bekannt gemachten Beispielen, soweit sie organisch-organische Systeme sind, mahnen ebenso zur Vorsicht wie eine einfache Überlegung. Auch eine strukturgleichgültige Anlagerung solcher Einzelmoleküle, soweit sie nicht assoziiert sind, mag eine gewisse Regelung im Raum und zum beherbergenden Gitter zur Folge haben, die flächige Lagerung parallel einer Wachstumsfläche oder die mehr oder weniger parallele Anordnung kettenförmiger Gebilde nach Wachstumsrichtungen im einfachsten Fall senkrecht zur wachsenden Grenzfläche. Damit kann wieder optisch Bevorzugung einer Richtung verbunden sein, was Erscheinungen nach Art gerichteter Einlagerung bis zu einem gewissen Grade ähnlich wird.

Zu Vergleichszwecken sei an Folgendes erinnert. Bekanntlich lassen sich Zellulosefasern u. a. dichroitisch anfärben;

¹⁾ Ob, wie DAVIS-FRANCE (108) aus dem Pleochroismus des mit Methylviolett angefärbten Alaun schließen wollen, die langen Molekülachsen des Farbstoffs senkrecht zur Würfffläche liegen, kann wohl heute noch nicht mit Sicherheit geschlossen werden.

eine der interessantesten dieser Erscheinungen ist die Anfärbung durch Gold und Silber. M. WÄCHTLER hatte den Zusammenhang dieser Probleme in diesen Fortschritten (403) behandelt. An Hand seiner Figur 34 (a. a. O., S. 184) sei daran gedacht, daß die Deutung von H. AMBRONN als orientierter kristalliner Einlagerungen (Fig. a) als auch die von nur „gerichteter“ Adsorption durch A. FREY, d. h. als molekulardispers verteilter, parallel orientierter Farbstoffmoleküle (Fig. b), zu dem gleichen Ergebnis führen. Demgegenüber der Fall der reinen Formanisotropie nach der WIENERSchen Theorie (Fig. c): Allein die gezeichnete Anordnung der Einzelteile nach dieser Theorie gibt den Dichroismus: die absorbierende, eingelagerte Komponente kann molekulardispers und regellos verteilt sein.

Wir können diese Abbildungen in übertragenem Sinne benutzen¹⁾. Der Wirt sei ein einzelner Kristall. Die beiden ersten Abbildungen entsprechen anomalen Mischkristallen; (a) entspricht dem klassischen Typus, (b) zeigt die gewöhnlichere, mehr molekulardisperse Verteilung. Figur (c) entspricht dann strukturgleichgültiger Adsorption und Einlagerung (Kapitel A 10); hier gelten die optischen Eigenarten des Wirts, es herrscht die BABINETSche Regel, wenn auch nicht unbeschränkt. Gerade der Ursache dieser letzteren Diskrepanz wäre übrigens noch gründlicher nachzuforschen.

Im Zusammenhang mit solchen Beobachtungen hat P. GAUBERT (124) nach dem Vorgang von O. LEHMANN den künstlichen Pleochroismus angefärbter Kristalle und die Stärke der Doppelbrechung miteinander verknüpfen wollen, soweit sein erster Typus der „festen Lösungen“ vorliegt. Die folgende Tabelle gibt eine Reihe von Messungen wieder, nach denen ein Ansteigen der Doppelbrechung mit der Intensität der Färbung zu beobachten scheint.

	Doppel- brechung	Farbe // α	Farbe // γ (gleich der einer Lösung des Farbstoffs von der Konzentration ca.)
Mekonsäure	$> 0,30$	} schwach bläulich, fast farblos	$\frac{2}{10\ 000}$
Phtalsäure	$> 0,30$		$\frac{1}{13\ 000}$
Harnstoffnitrat	0,19		$\frac{1}{17\ 000}$
Phlorizin	0,01		$\frac{1}{400\ 000}$
Chrysotil	0,01		$\frac{1}{500\ 000}$

Wir hegen Bedenken, weil schon diese Liste nach anderen Beobachtungen anscheinend Heterogenes enthält, und halten die für Mineralien angegebene Verallgemeinerung daher für noch nicht gegeben. Nach GAUBERT sollten demnach nämlich alle schwach doppelbrechenden, aber stark pleochroitischen fremdgefärbten Mineralkristalle eingelagerte kristalline Teilchen enthalten, d. h. sie müßten typische

¹⁾ Nur müssen wir uns die lockere Packung der Bausteine (oder auch Zellen) in den Zeichnungen beseitigt denken.

anomale Mischkristalle sein. Schon das von ihm genannte Beispiel, der Apatit, aber schien fehl am Platze.

Aus einigen Farbmessungen an angefärbten Phtalsäurekristallen zog P. GAUBERT den Schluß, daß Methylviolett, Methylenblau, Safranin, Bismarckbraun in Mengen gleicher Größenordnung in die „feste Lösung“ eingehen. Es war jedenfalls mehr, als der Löslichkeitskoeffizient dieser Substanzen in Wasser erwarten ließ. Auch Steigerung der Menge mit der Temperatur wurde festgestellt. — Bei Methylenblau enthielten die Sektoren A (Abb. 12) etwa bis zum Dreifachen dessen der Sektoren B, stark wechselnd je nach den Kristallisationsbedingungen.

Bei den optisch absorbierenden Medien dürften heute die Methoden einer exakten Datenbestimmung für unsere Zwecke noch nicht zu irgendwelchen Schlußfolgerungen ausreichen. Qualitative Angaben über abweichende und durch Beimischungen verursachte Färbungen, auch Reflexionsfarben u. d. Erzmikr. gibt es schon. Nur sind solche angesichts der Kompliziertheit und Unklarheit der „Mischkristall“-verhältnisse dieser Erzminerale nicht von entscheidendem Wert. Es sei nur an das (binär aufgefaßte) System Bornit-Kupferglanz erinnert (vgl. auch S. 430). Betont sei auch hier, daß es sich bei diesen „Mischungen“ vielfach eher um anomale als echte Mischkristalle handelt. —

Reflexionsspektren opaker Verbindungen wurden auch von F. J. G. RAWLINS (304) als aussichtsreiches und wichtiges Mittel künftiger Erforschung angesehen, doch auch die experimentellen Schwierigkeiten nicht verkannt.

b) Lumineszenzerscheinungen. Absorptionsspektren¹⁾

Offenbar ist eine spektraloptische Untersuchung die tiefst eindringende Methode und geeignet, einen eingebauten Fremdstoff nach seiner Wesensart zu erkennen, auch dort, wo andere speziell chemische Methoden versagen. Dies Problem tritt in der Anwendung besonders bei den diluten Mineralfärbungen auf, deren fargebende Substanzen man nicht kennt.

Einfache Emissionsspektren verschiedener Anregung sind wohl ein Anzeiger für das Vorhandensein eines Fremdstoffs an sich. Doch geben sie nicht unmittelbar Erkenntnisse über die Art, wie ein solcher im Wirtgitter enthalten ist. Dies ist aber hier das Wesentliche. Als Beispiel verweisen wir etwa auf die Spektraluntersuchungen im gewöhnlichen wie im ultravioletten Licht, denen zufolge in zahl-

¹⁾ Schrifttumsnachweise zur allgemeinen Einführung in dieses Gebiet unterbleiben. Genannt ist nur das Notwendigste, d. h. alles, was unmittelbar für die hier vorge-tragenen Gedankengänge benutzt ist. Reichlichere Nachweise findet man auch in dies. Fortschr. bei H. LORENZ (243).

reichen Mineralien das Vorkommen seltener Erden seit längerem aufgedeckt ist. Dennoch besteht bekanntlich in vielen Fällen Unklarheit über die Art ihres Einbaus, zumal sie auch aus kristallchemischen Erwägungen nicht immer ohne weiteres ableitbar scheint.

Der Versuch, über das Studium der Photolumineszenz in das Gebiet einzudringen, war mühselig und führt nicht zu einem vollen Erfolge, weder qualitativ noch quantitativ. Photolumineszenz ist bekanntlich die Erscheinung, daß eingestrahlte Lichtenergie einer bestimmten Wellenlänge von einem absorbierenden Körper zum Teil wieder in Lichtenergie umgewandelt und als solche größerer Wellenlänge wieder ausgestrahlt zu werden vermag (Stokes'sche Regel). Man kann sie gliedern in Fluoreszenz (Momentanleuchten) und Phosphoreszenz (Nachleuchten, von merklicher Abklingungsdauer). Einfache Beziehungen zwischen Erregungsverteilung (wesentlich Ultraviolett) und Emission, die auch im langwelligen, meist sichtbaren Gebiet zumeist mit einer größeren Zahl von Banden auftritt, ergaben sich noch nicht. Seit E. TIEDE und A. SCHLEEDER (387, 325) schien wenigstens die Kristallinität des Grundmaterials der zu diesem Zweck besonders hergestellten und untersuchten „Phosphore“ als notwendig erwiesen. Die „Schmelzzusätze“ LENARDS wurden als nicht wesentlich für den Grundvorgang und nicht überall erforderlich erkannt. Sie wirken vielmehr nur als „Mineralisatoren“ in dem Sinne, daß bei jenen Phosphoren eine Schmelzung bzw. Sinterung erfolgt sein muß. Mischung zweier Stoffe gibt noch keinen Phosphor; es ist die „Präparation“, die die „besondere Vorbedingung“ zwischen Grundsubstanz und Erreger (Aktivator) der Leuchterscheinung schafft. Somit ist das zentrale Problem offenbar das dieser „Einbettung“.

Die Vorstellungen von dem Aufbau der Phosphore, in chemischer und in physikalischer Hinsicht, waren entsprechend sich wandelnde. LENARD, der im wesentlichen an den Sulfidphosphoren seine grundlegenden Untersuchungen ausführte, stellte sich die erregenden „Zentren“ noch sehr kompliziert vor. Es sollten große Molekülkomplexe sein, in die das fremde Schwermetall eingebettet liegt, vielleicht ringförmig gebaut, jedenfalls „sperrig“ wegen der besonderen Erscheinung der „Druckzerstörung“. Das erregende Licht wird im Zentrum absorbiert. Die dabei gewonnene Energie des Lichtquants, um es so kurz zu skizzieren, dient dazu, ein Elektron des Fremdatoms von ihm abzutrennen; dieses wird in einem benachbarten Atom der Grundverbindung, das mit zu dem Zentrum gehört, festgehalten. Die Lichtemission bei der Phosphoreszenz entspricht der Rückkehr des Elektrons zum Fremdatom. Diese „Rückkehr“ in dieser sehr vereinfachten Darstellungsform sei nun nicht zu wörtlich genommen. Schon LENARD kam aus der Deutung einiger Erscheinungen zur Auffassung der Trennung von Elektronen des Aufspeicherungs-

vorgangs (lichtelektrisch wirksamen) und denen der Emission. Es sind von ihm und anderen später verschiedene mehr oder weniger komplizierte Mechanismen des Ineinandergreifens mehrerer möglicher Einzelvorgänge erdacht worden.

Auf Einzelheiten soll hier nicht näher eingegangen werden, zumal die Anschauungen zumeist auf rein physikalischer Grundlage, losgelöst von ihrem chemischen Grunde, vorgetragen wurden. Es sei nur auf den besonderen Fortschritt verwiesen, den die Gedanken von R. TOMASCHEK (393, 394) zunächst brachten, einmal indem der Ort der Elektronenabspaltung als nicht im fremden Schwermetallkation liegend angesehen wurde, weiter indem eine scharfe räumliche Trennung von Erregungs- und Emissionsmechanismus vorgeschlagen wurde, wobei dann die Übertragung der Energie nur noch durch Stöße 2. Art analog der Gasfluoreszenz geschehen sollte. Erstere verläuft nach dieser Vorstellung in den gebildeten „Anlagerungsverbindungen“, deren gelockerte Valenzen als die vorzüglichen Örter aufgespeicherter Energie zu betrachten sind, letztere in davon gesonderten „Leuchtkomplexen“¹⁾. Auffassungen und Deutungen des Abklingens der Phosphore hängen mit der Vorstellung vom Bau der Zentren naturgemäß aufs engste zusammen. Man erachtete die Leuchtdauer als mit der Größe derselben symbar gehend. Beschleunigtes Abklingen mit steigendem Fremdstoffgehalt mußte dann mit verschiedener Zentrengröße zusammengebracht werden: Bei geringem Gehalt sollten sich mehr große, bei höherem mehr kleine Zentren bilden.

Folgt man dem LENARDSchen Gedanken übrigens weiter, so gehörte Momentanleuchten, d. h. Fluoreszenz einem in der Grenze auf Null zusammengeschrunpften Zentrum an (R. TOMASCHEK (392)). Dem entspricht weitgehend ein nur schwach gestörtes Grundgitter. Man hat nun inzwischen den Einbau „diadocher“ Bausteine als eine mögliche Ursache von Lumineszenz erkannt, und es scheint in der Tat, als ob in solchen Fällen allein Fluoreszenz auftritt. Das „Mikrokristallgebiet“ ist hier auf das einzelne fremde Atom oder Ion zusammengeschrunpft. Dies haben wohl zuerst E. TIEDE und R. PIWONKA (386) gelegentlich Untersuchungen in der Gruppe der Kristallarten R_2O_3 (KORUND-Typus) ausgesprochen und in Gegensatz zum eigentlichen Nachleuchten der anderen komplizierteren Fälle gestellt. Es ist kein Zufall, daß hierunter vor allem Elemente der Übergangsreihen mit ihren Ionen sich befinden, seltene Erden, dann auch das Chrom. Sie besitzen in sich die leichten

¹⁾ Mit größerer räumlicher Trennung in diesem Sinne kann dann auch längere Leuchtdauer auf Grund einer längeren „Rekombinationszeit“, einer geringeren Rekombinationswahrscheinlichkeit in Verbindung gebracht werden (vgl. D. BLOCHINCEV (31), auch (6)). Über andersartige Rückkehrhemmungen im Leuchtzentrum vgl. z. B. M. CURIE (72).

Übergangsmöglichkeiten verschiedener Zustände. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß nach den Untersuchungen des Arbeitskreises von K. PRZIBRAM (298) z. B. im Fluorit Emissionen der seltenen Erden vielfältig festgestellt sind, die neuerdings deren zweiwertigen Ionen zugeordnet werden; wiewohl doch kein Kristallchemiker daran zweifeln wird, daß diese Ionen im geochemischen Geschehen als R^{+++} nach dem GOLDSCHMIDTSchen Isomorphieprinzip (Typus $CaF_2—YF_3$) in dieses Grundgitter eingebaut wurden. Immer besteht hier die Emission in scharfen Linienspektren¹⁾.

Man stelle sich ein derartiges Ion, etwa Cr^{+++} in Al_2O_3 oder R^{+++} in CaF_2 oder auch Mn^{++} in $CaCO_3$ vor, so liegt es in diesem Wirtgitter nicht mit denjenigen Ionenabständen von seinen Nachbarn umgeben vor, die ihm in seinem eigenen isomorphen Gitter zukommen. Es ist, optisch, nicht in seinem Grundzustand. Lichtabsorption im angeregten Zustand führt dann bei Regeneration oder auch im Übergang zu noch anderen angeregten Zuständen zur Emission. Eine verschiedenartige Emission kann grundsätzlich plausibel damit in Zusammenhang gebracht werden.

Allgemein für die Phosphore wurde von A. SCHLEEDE (325) in seiner „Gitterbauvorstellung“ ein ähnlicher Aufbau vorgeschlagen. Nach Art eines isomorphen Stellenersatzes, wiewohl es gerade weniger verwandte und genügend „gitterfremde“ Atome bzw. Ionen sein sollten, treten nach dieser Vorstellung die Fremdatome ins Grundgitter ein. Dadurch entstehen nicht abgesättigte oder gelockerte Valenzen der Umgebung, somit gestörte Elektronensysteme, „so daß von definierten Termzuständen nur mehr sehr bedingt die Rede sein kann“ (R. TOMASCHEK²⁾), Gitterverzerrungen, in denen dann bei Bestrahlung die geschilderten Vorgänge einsetzen. Diese Vor-

¹⁾ Daß es in beschränktem Umfang auch „Reinstoffphosphore“ gibt, braucht man heute kaum noch zu bezweifeln. Von anorganischen Verbindungen seien hier nur Uransalze und die seltener Erden mit ihren charakteristischen starken Linienfluoreszenzen genannt. Vielleicht handelt es sich dann immer nur um Fluoreszenz, und jedes Nachleuchten ist doch das Ergebnis aktivierender Verunreinigungen.

Der Fall des Calciumwolframats wird nach allem von den Physikern noch nicht als restlos geklärt angesehen. Ein Erreger für seine Fluoreszenz an chemisch „reinen“ Präparaten konnte noch nicht gefunden werden (vgl. (388)). Manche denken an eine Reinstofflumineszenz wie die von Uransalzen wegen des ähnlich komplizierten Aufbaus des Atoms. Mineralogischerseits (vgl. Handbücher) ist häufige Fluoreszenz von Scheeliten auf Grund eines Gehalts verschiedener seltener Erden seit langem bekannt. Man findet Schrifttumsangaben, daß die Fluoreszenz der synthetischen Präparate die gleiche sei wie die bestimmter natürlicher. — Neuestens will M. SERVIGNE (345) im Bogenspektrum Silber gefunden haben und damit die bläuliche Fluoreszenz in Zusammenhang bringen.

Unsere Problemstellung stört dieses Erscheinungsgebiet nicht.

²⁾ Auf die diffusen Absorptionsspektren der Elemente der Übergangsgruppen in solchen Zuständen, wie sie z. T. auch die Fremdfärbung von Mineralien bedingen, wies R. TOMASCHEK besonders hin.

stellung bedeutete eine große qualitative Vereinfachung; doch hat sie sich nicht durchsetzen können, wenn sie auch Druckzerstörung und die Konzentrationsabhängigkeit des Abklingens in der Zeit in sich folgerichtig deuten zu können schien. Man muß heute über sie hinausgehen.

E. TIEDE und E. WEISS (417), deren neue Methode langsamer Synthese durch Diffusionsversuche besonders aufschlußreich wurde, fanden beispielsweise bei ZnS/Cu und $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}/\text{Cu}$ schon bei Erhitzen auf 350°C Nachleuchten der Präparate, während eine Mischkristallbildung von $\text{ZnS}-\text{CdS}$ erst bei viel höherer Temperatur (650°C) eintrat. Sie verließen daher die einfache SCHLEEDESche Gitterbauvorstellung und sahen für die Art der Unterbringung des Aktivators keine andere Möglichkeit als den Einbau in die „Lockerstellen“ der SMEKALSchen Theorie, wie es SMEKAL selbst schon früher (seit 1926) mehrfach angedeutet hatte. Wesentlich ist für uns hieran die gemeinsame Anlehnung an „Abweichungen von regelmäßigem Gitterbau und regelmäßiger Gitterbindung“.

In dem Bestreben aber, die bisher unerklärte Selektivität der Phosphoreszenzerscheinungen zu deuten, kamen E. TIEDE und WEISS (a. a. O.), anknüpfend an die moderne Kristallchemie, zu einer neuen Arbeitshypothese. Gegenüber dem Strukturtypus wurde von ihnen die Bedeutung der Gitterabstände herausgestellt. Danach soll eine Atomart in einem Wirtgitter nur dann wirksam sein können, wenn ihr Atomdurchmesser kleiner ist als der des chemisch gleichartigen Atoms der Grundsubstanz. Aber diese Hypothese scheint uns auch nicht verträglich mit der in der gleichen Arbeit gewählten Anlehnung an die Lockerstellentheorie und weist so eigentlich schon über diese letztere hinaus. Sie scheint zwar bisher keinen Widerspruch in der Erfahrung gefunden zu haben; doch müßte sie im Sinne der kristallchemischen Grundlagen und des Toleranzprinzips der Verwachsungen umgebaut bzw. erweitert werden.

Bedeutsam für eine abschließende Beurteilung scheinen für durchsichtige Medien erst die Absorptionsspektren zu sein, wesentlich die im Ultraviolett, doch auch im Ultrarot. Sie treten an die Stelle der wenig exakten „Erregungsverteilungen“, die zahlreiche Arbeiten zur Emission der „Phosphore“ nur gaben. Einmal muß sich der Fremdstoff durch seine charakteristische Eigenabsorption an sich bemerkbar machen. Ferner muß aber auch das Wirtgitter in charakteristischer Weise eine Beeinflussung zeigen. Diese wird aber von der Art abhängen, in der der Fremdstoff eingebaut ist.

Da die Grunderscheinungen gerade in diesen Berichten sehr übersichtlich durch H. LORENZ (243) dargestellt sind, können wir uns schon

raumsparend gern, auf diese Ausführungen beziehen und uns kurz fassen. Erinnert sei zunächst für einfache und klassische Beispiele nur an Folgendes.

R. HILSCH und R. W. POHL (167) haben die ultravioletten Absorptionsspektren der reinen Alkalihalogenide mit Hilfe lichtelektrischer Photometrie an im Hochvakuum hergestellten dünnen Schichten ausgemessen. Es ergaben sich die scharfen Banden für Chloride, Bromide und Jodide von sehr übereinstimmendem Bau für Salze gleichen Anions, wie sie in Abb. 3 bei LORENZ wiedergegeben sind. Wir erinnern an die Deutung als Elektronenaffinitätsspektren, Abbildung des Elementarprozesses der Lichtabsorption eines Lichtquants und des Übergangs eines Elektrons vom Anion zum Kation, sowie an die Berechnung nach jener empirischen Energiegleichung (S. 295 a. a. O.). Ähnlich sind die Verhältnisse z. B. nach H. FESEFELDT (103) bei KCN, KCNS usw., wie man bei der Halogenartigkeit dieser Komplexe auch erwartet, doch sind die Banden von etwa doppelter Halbwertsbreite. Demgegenüber zeigen schon alle Salze stark deformierender, edelgasunähnlicher Kationen, die auch die Abtrennung des Elektrons vom Anion erleichtern, wie von Cu, Ag, Pb, Tl, wenig getrennte optische Energiestufen als breite verwaschene, nicht aufgelöste Banden, die auch durch Abkühlung nicht wesentlich schärfer werden über derartige Temperatureinflüsse vgl. bei LORENZ (a. a. O. S. 298).

Besonders gut ist das alles systematisch und eindeutig dort zu erforschen, wo der Fremdstoff mit seiner selektiven Absorption weitgehend von der des Grundgitters abgehoben liegt. Dies ist beispielsweise der Fall bei vielen Alkalihalogenidphosphoren der POHLschen Schule. Bei ihnen liegen die Absorptionsbanden der wirksamen Schwermetallkationen, die nach dem frühen Ansatz von GUDDEN und POHL (1923/24) in Verbindung mit einem hohen optischen Brechungsindex ihrer Salze bevorzugt zu lichtelektrischer Leitung und zu Phosphoreszenz führen sollen, erheblich langwelliger als die des Grundmaterials. Meist kann man sie in großen, klaren einheitlichen Kristallen aus Schmelzfluß synthetisch für diesen Untersuchungszweck züchten. Bei den LENARDSchen Sulfidphosphoren, die nur mikrokristallin vorlagen, sind die Verhältnisse wesentlich ungünstiger. Das Grundmaterial besitzt hier in den Eigenabsorptionsgebieten der wirksamen Zusatzmetalle schon eine merkliche Eigenabsorption. Als Beispiel sei die Abbildung 24 einer Arbeit von R. HILSCH (166) für einen ZnScu -Phosphor entnommen, wo sich nicht einmal die Abtrennung des langwelligsten ersten Absorptionsstreifens durchführen läßt und nur eine indirekte Ermittlung aus der Emission ermöglicht ist, wie sie z. B. E. RUPP für derartige Fälle ausführte.

Was zunächst Mischkristalle anbetrifft, wenn wir nun zur näheren Betrachtung unreiner Kristalle übergehen, so muß die Theorie

(vgl. A. SMEKAL in (37*) und (350)) von diesen einheitlichen Gittern das gleiche Verhalten wie das der Gitter reiner Verbindungen erwarten. In den Begriffen der Wellenmechanik ausgedrückt, müssen genau so einheitliche durchlaufende Energiebänder vorhanden sein, die der „nichtlokalisierten Elektronenbindung“ im homogenen reinen Ionengitter entsprechen. Die Terme der Fremdatome, da sie bei mischkristallartigem Einbau allseitig gittermäßig gebunden sind wie diejenigen, die sie ersetzen, werden wie die der übrigen Gitterbausteine unter dem Einfluß des dreifach periodischen Gitterpotentials verschoben und verbreitert zu den „erlaubten“ Energiebändern. Für sehr geringe, so eingebaute Mengen müssen dann praktisch die Verhältnisse der zusatzfreien Grundsubstanz vorliegen.

Experimentelle Daten als Beleg sind spärlich. Man kann die Befunde wohl als eine Bestätigung der theoretischen Forderung ansehen, wiewohl in den betreffenden Originalarbeiten leider keine vollständigen Angaben über den ganzen Wellenlängenbereich vorliegen.

Die Messungen von HILSCH und POHL an den Chloriden von Na, K, Rb mit einem Ersatz der Cl' durch J' zu 1% sind bei LORENZ (a. a. O. S. 300/301) erschöpfend wiedergegeben, ebenso auch die Beziehungen der Bänderverschiebung zur Gitterenergie, auf dem Weg über die erwähnte Energiegleichung.

Weiter ist zu nennen eine Messung über einen Mischkristall mit 85% NaCl, 15% AgCl von A. SMAKULA (346) (Abb. 7 a. a. O.) — vgl. aber unten S. 378. Während die Eigenabsorption der Komponenten liegt bei

NaCl < 160 m μ

AgCl 400 m μ (langwellige Grenze nach J. EGGERT und R. SCHMIDT (93))¹⁾

wurde für den Mischkristall gefunden (Abb. 28) ein steiler Anstieg oberhalb 200 m μ , der bei etwa 240 m μ nach unten hin noch nicht beendet schien²⁾.

In völliger Analogie hierzu zeigen Mischkristalle auch im Ultra-

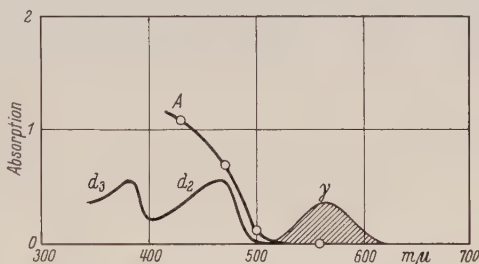


Abb. 24. Überlagerung der Absorption von Grundsubstanz (A) und „Phosphoreszenzzentrum“ (d_2 , d_3 „Erregungsverteilung“) im Ultraviolett; ZnSCu- γ -Phosphor, schematisch (aus R. HILSCH). (γ Emissionsbande.)

¹⁾ Auch HILSCH-POHL korrigierten schon den älteren, indirekt aus Mischkristalldaten erschlossenen falschen Wert von A. SMAKULA!

²⁾ Jedenfalls deuten wir SMAKULAS Abb. 7 (a. a. O.) so — vgl. auch unten.

rot selbständige singuläre Eigenfrequenzen, deren Lage sich bei Kenntnis der Frequenzen der reinen Komponenten aus einer linearen Beziehung zur Konzentration einer Komponente in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen läßt. F. KRÜGER und Gen. (220) fanden dies bei Untersuchung der Spektren nach der Reststrahlenmethode für die Systeme $\text{NaCl} + \text{KCl}$, $\text{KCl} + \text{RbCl}$, $\text{KCl} + \text{TlCl}$.

Alle experimentellen Bestimmungen über Lage und Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten bei Mischkristallen sollen in gleicher Weise den Erwartungen der Theorie so entsprechen (37*).

Irgendwelche Lumineszenzerscheinungen auf Grund dieser Mischkristallbildung sind hier nirgends beobachtet (LORENZ, a. a. O., S. 300).

Im Gegensatz zum mischkristallartigen Einbau erwartet die Theorie (37*) von einem „adsorptiven“ etwas anderes. Das Verhalten eines solchen molekulardispers eingebauten Fremdstoffs bedingt verschiedenartige Erscheinungen. Die Elektronenterme der Atome, wellenmechanisch formuliert, sollen wesentlich scharf bleiben, die Bindung bleibt „lokalisiert“. Ihr entspricht ein eigenes charakteristisches, selektives Absorptionsgebiet. Seine Lage erleidet, wie die praktischen Ergebnisse zeigten, eine geringfügige Verschiebung durch die Beeinflussung seitens des Wirtgitters, sonst jedoch keine Veränderung. Höhe der Banden nimmt mit der Menge zu, Lage und Halbwertsbreite bleiben unverändert ¹⁾.

Einen wertvollen Beitrag liefern in dieser Hinsicht die Untersuchungen von K. S. KRISHNAN und P. K. SESHAN (219) über die durch Naphtacen verunreinigten Chrysenkristalle. Die folgenden Absorptionsmaxima der Banden des Naphtacens wurden angegeben:

	Absorptionsmaxima in $m\mu$		
Naphtacen in Benzol (A. WINTERSTEIN u. K. SCHÖN (424))	478	448	420
Chrysen, mit Naphtacen (KRISHNAN u. SESHAN, a. a. O.)	485	453	428

Die Fremdbausteine rufen umgekehrt im umgebenden Gitter Störungen hervor, Abweichungen von der regelmäßigen Gitteranordnung, Verzerrungen der Elektronenstrukturen der dort befindlichen Gitterbausteine, die in diesem Sinn zu „Oberflächen“- oder „Lockerstellen“-Bausteinen abgewandelt sind. Diesen Veränderungen entspricht eine Deformation an der Bandengrenze des Grundgitters, der langwellige, lichtelektrisch empfindliche „Ausläufer“ der Eigenabsorption, den man in dem Sinne als strukturempfindlich bezeichnen mag. Hinweise darauf vgl. auch bei LORENZ (a. a. O., S. 297) in Erwähnung der HILSCHSchen Grundver-

¹⁾ Aus Höhe und Halbwertsbreite kann die Zahl der optischen Dispersionselektronen bestimmt werden.

suche mit natürlichem NaCl und KCl — siehe auch die lehrhafte Figur bei A. SMEKAL in (12*)¹⁾.

Bisher war nun von anomalen Mischkristallen noch nicht die Rede. Wo ist ihr Platz? Bisherige Theorien kannten sie nicht oder behandelten sie als nebensächliche Erscheinung (SMEKAL (12*)). Nach unseren bisherigen Darlegungen stellen sie aber einen kristallgenetisch wichtigen Typus unreiner Kristallisationsprodukte dar, der, wie jetzt zu zeigen versucht werden soll, zu einer vertieften Auffassung der Leuchterscheinungen verhilft. Physikalische Theorie und kristallgenetische Erfahrung müssen hier erst noch ganz zusammengeführt werden. Ja, wie von zwei Seiten her, von der physikalischen wie der chemischen, in dieses Gebiet weit vorgestoßen ist, kann der Kristallograph nach Beurteilung beider Ergebnisse die Synthese finden, die auch R. TOMASCHEK (38*) in seinem jüngsten Bericht noch vermißte, doch ahnte, indem die verschiedenartigen, kritisch bewerteten Fortschritte letzter Zeit ihm bereits als miteinander nicht widersprechend befunden wurden und die „Richtung“ zur Lösung ihm schon „gefunden“ schien.

Wir beginnen mit der Erfahrung der Selektivität der Leuchterscheinungen hinsichtlich des Chemismus wie auch der Bildungsgeschichte. Bloße Anwesenheit eines Fremdstoffs macht noch keinen Phosphor, wenn der Fremdstoff auch seine charakteristische Absorption nicht verbergen kann. Gerade von R. W. POHL ist öfters (vgl. 295) eindringlich herausgestellt, daß Lichtemission keine notwendige Begleiterscheinung in verunreinigten Kristallen ist (er spricht zwar immer von einem „Phosphor“, an dem ihm aber der lichtelektrische Prozeß das Wesentliche als das Primäre war). „Adsorptiver Einbau“ schlechthin als Einlagerung an „Lockerstellen“ (Kristallbaufehlern) zwischen intakten, idealen Gitterblöcken ist also unbedingt zu weit gefaßt. Dieser muß aber, nach der stets gewählten Darstellung und Auffassung der „Lockerstellen“, sinngemäß so verstanden werden. Es sollte ja gerade das Gegensätzliche zur anderen Einbauform als „nicht mischkristallartig“ bezeichnet sein, mit der nun die Phosphoreszenzfähigkeit mutmaßlich verknüpft sein sollte (SMEKAL, seit 1926). Auch SMEKAL bezeichnet zwar die keineswegs triviale Forderung der „Adsorbierbarkeit“ durch Wachstumsstellen des Kristalls und auch gewisse, noch nicht näher erkannte „atomchemische Voraussetzungen“ einmal als wesentlich, unterscheidet aber nicht weiter, wiewohl auf die Ergebnisse von O. HAHN hingewiesen

¹⁾ Da auch durch Verformung entstandene gestörte Gitterbausteine wesentlich Veränderungen im langwelligen Ausläufer der ultravioletten Eigenabsorption hervorrufen können (E. REXER (307)), ist angezeigt, daß man hier bei der Deutung sehr vorsichtig verfahren muß, nicht unbesehen die Beschaffenheit in diesem Wellenlängengebiet auf Reinheitsfragen schieben darf.

ist, die dann an anderer Stelle in der S. 402 angemerkten Weise kritisch betrachtet und als unvollständig bewertet werden.

Nun haben wir uns in Teil II mit der Adsorbierbarkeit eingehend beschäftigt. Es wurde die Spezifität der Adsorption und ihre kristallographische Begründung abgeleitet, regelmäßige Verwachsungen und orientierte Einwachsung nach dem Bauprinzip der anomalen Mischkristalle als deren Folgeerscheinungen aufgezeigt. Folgerichtig ergibt sich aus dem allem jetzt dies:

Nicht die strukturgleichgültige Adsorption, wie wir sie z. B. auch von Gelen kennen, und das dadurch veranlaßte rein adsorptive Umschlossensein mit den sich daraus ergebenden Störungen, vielmehr erst eine orientierte An- und Einlagerung als integrierender Teil des Wachstumsprozesses des Wirtkristalls und die dadurch bedingte besondere, in Teil II in Einzelheiten geschilderte Art von Gitterstörung mit ihrer z. T. gesetzmäßigen Bindung ist es, die zur typischen Emission eines „Phosphors“ führt. Nicht beliebige Fremdatome an „Lockerstellen“ einer statistischen Ordnung wirken „Zentren“ bildend. Es ist nicht nur die „nicht allseitig symmetrische“ Umgebung der Lockerstellen, wo etwa gar „an submikroskopischen Lücken oder Spalten einseitig stärkere Bindungen“ herrschen (innere Oberflächen). Die orientierte Einlagerung solcher bzw. bestimmter, komplizierterer, sie enthaltender Komplexe schafft erst chemische Lockerstellen besonderer Prägung und dieser besonderen Wirkungsart (H. SEIFERT (II, 147)).

In diesem Sinne ist es bedeutungsvoll, daß auch adsorbierte oder aus solchen herausgewachsene dünne Schichten bei geeigneter Anregung Lumineszenzerscheinungen zeigen, bedeutungsvoll im Hinblick auf die Betrachtungen ihrer Eigenschaften (Teil II) und auf ihren Zusammenhang mit den orientierten Verwachsungen.

Eine dünne Oxydschicht auf Aluminium kann beispielsweise nach H. BETZ (24) durch einen durch sie hindurchfließenden Elektronenstrom bei Feldstärken der Größenordnung 10^7 Volt/cm zur Phosphoreszenz gebracht werden. Es ist wohl nicht entschieden, ob hier die Deformation in der Schicht allein, also am reinen Stoff, zur Auslösung des Effekts genügt hat oder ob in der Grenzschicht gelegene aktive Verunreinigungen es bedingen. Jedenfalls war das Ergebnis von Untersuchungen auf eine derartige Beeinflussung durch künstliche Legierung des Aluminiums mit einer Anzahl von Elementen bezüglich der Änderung der Phosphoreszenzhelligkeit negativ. Sicher nur erhöhte Mangan stark, mit steigendem Zusatz einem Sättigungswert zustrebend. Die Erscheinung ist dabei um so besser, je dünner die Schicht, was auch erklärlich ist angesichts der Erörterungen über die Gitterdimensionsgestaltung in solchen Schichten. Übrigens würde

auch hier die Sonderrolle des Mangans gegenüber anderen verwendeten Metallen in die genannte TIEDEsche Regel passen, doch nicht verständlich machen, warum Si, Fe nicht auch wirksam sind¹⁾.

Eine Betrachtung der gesamten Phosphore der POHLschen Schule hat zu der vorgenannten Hypothese verholfen. Es mag genügen, das Entscheidende an wenigen, besonders lehrhaften, auch vielfältig umstrittenen Beispielen vorzuführen, darunter dem einprägsamen System $\text{KCl}—\text{PbCl}_2$, das nun angesichts seiner vielseitigen und einigermaßen vollständigen Bearbeitung schon mehrfach heran-gezogen wurde.

Vorher jedoch noch das Folgende. Nach A. SMAKULA (346) (vgl. LORENZ, a. a. O., S. 301) erzeugt die in KCl häufige Verunreinigung, das NO_3^- -Ion, eine charakteristische Absorptionsbande im Ultraviolett und eine im Ultrarot²⁾. Diese Banden sind denen gleich, die man an reinen KNO_3 -Kristallen findet, und die zweiten werden bekanntlich den inneren Ionenschwingungen zugeschrieben. Zur Phosphoreszenz führt das aber nicht!³⁾.

Wir bringen im folgenden nun zunächst tabellarisch die einfachen Daten über die Absorptionsspektren der Pb- und Tl-Alkalihalogenidphosphore (rechte Seite der Tabelle, nach R. HILSCH u. R. W. POHL (167)), verglichen mit den Absorptionsspektren der Halogenide von Tl und Pb in reinem Zustande (linke Seite).

Hierzu wenige erläuternde Worte. Man findet praktisch zwei scharfe Banden, die sich bei Chloriden und Bromiden noch gut von der Eigenabsorption des Grundgitters abheben, während bei Jodiden diese bereits so weit vorgerückt ist, daß das kurzwellige Maximum

¹⁾ Auch die nachfolgend noch anhangsweise verzeichneten Erfahrungstatsachen passen völlig in diesen Vorstellungskreis.

Nach K. FAJANS und G. KARAGUNIS (99) wird die Absorption von Schwermetallhalogeniden durch an der Oberfläche adsorbierte Gitterionen, der stark deformierenden edelgasunähnlichen Kationen selbst, beeinflußt. Sowohl der langwellige Ausläufer der Absorptionskurve als auch das Maximum erhalten eine erhebliche Erhöhung, ersterer auch eine merkliche Verschiebung nach längeren Wellen hin. Im Sinne der nachfolgenden Ausführungen diskutierten auch die Genannten Komplexbildung als Zwischenstadium an der Grenzfläche.

Adsorbierte Moleküle fluoreszierender Farbstoffe zeigen nach Belichtung im Ultraviolett auch intensive Phosphoreszenz. Die Grenzflächen wirken als Energieüberträger, die Adsorbentien als Aktivatoren. Durch molekularen Sauerstoff kommt eine Lumineszenztilgung zustande, die durch Energieübertragung auf diesen, der für kurze Zeit in eine sehr aktive Form übergehen soll, erklärt wird (H. KAUTSKY (196)).

²⁾ Von der Komplikation durch eine aus besonderen chemischen Gründen stets vergesellschaftete zweite Bande, die man dem Ion $(\text{NO}_2)'$ zuschreiben muß, ist hier abgesehen!

³⁾ Warum diese Einschließung als eine „Mischkristallbildung“ bezeichnet wurde, bleibt unklar. Diese adsorptive Einlagerung ist wohl ebenso merkwürdig wie die von $(\text{NO}_3)'$ bei den Fällungen von BaSO_4 (S. 325).

Reine Schwer- metall- halogenide	λ in $m\mu$			„Gelöst“ in	λ in $m\mu$		
	1	2	3		1×	2×	3×
TlCl	245	216		NaCl	254	199	
				KCl	251	196	
				RbCl	248	193	
TlBr	273	239		NaBr	267	216	
				KBr	261	210	
TlJ	289	etwa 250	etwa 220	KJ	287	236	218
PbCl ₂	271	219		NaCl	274	193	
				KCl	273	196	
				RbCl	272	198	
PbJ ₂	303	278		KJ	304	etwa 265	

nicht mehr heraustritt. Das Kation erweist sich als von ganz untergeordnetem Einfluß; Wechsel des Anions ergibt eine systematische Verschiebung.

Dazu ist ferner anzumerken:

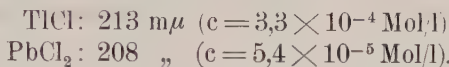
1. Die Eigenabsorption der Wirtkristalle ist aus Sonderuntersuchungen gegeben, im Rahmen derjenigen der Phosphore nicht wieder mit bestimmt.

2. Die Phosphore der POHLschen Schule sind aus Schmelzfluß hergestellt. Im allgemeinen ist die wahre Konzentration des Fremdstoffs im verwendeten Kristallstück leider nicht bekannt, nur die Nennkonzentration der Schmelze angegeben. (Mit gewissen Daten, die für andere Eigenschaften an ähnlichen Präparaten gleicher Herstellungsart gewonnen sind, wäre eine Parallelisierung zu versuchen.)

Über die tiefere Deutung der charakteristischen Fremdabsorptionen war man sich lange nicht einig. Hier waren insbesondere einige irrige Auffassungen von POHL und Mitarbeitern um so notwendiger zu korrigieren, als gerade von dieser berufenen Seite selbst auf die Bedeutung derartiger Untersuchungen für Konstitutionsfragen zur Unterstützung kristallographischer und röntgenographischer Arbeiten nachdrücklichst aufmerksam gemacht war¹⁾. Falschen Deutungen war dadurch Vorschub geleistet, daß die Absorptionsverhältnisse nicht über ein genügend weites Wellenlängengebiet ausgedehnt waren, z. T. erschwert wurden durch die Unterlagerung der Absorption des Grundmaterials unter die mindestens dritte oder gar zweite Energiestufe der Phosphorbanden nach kürzeren Wellen hin.

¹⁾ Leider ist die Darstellung bei LORENZ (a. a. O.) noch weitgehend diesen Auffassungen gefolgt.

Zunächst hat man die Absorption der Tl- und Pb-haltigen Phosphore mit der der reinen Schwermetallhalogenide und auch der in ihren reinen wässrigen Lösungen verglichen (R. HILSCH und R. W. POHL (167), W. KOCH (201)). Erstere enthält die linke Seite der obigen Tabelle, für die zweiten gilt



Man entnahm diesen Befunden eine befriedigende Übereinstimmung der Lage der Maxima und schloß, daß diese Verbindungen demnach in den Phosphoren enthalten seien, d. h. das Schwermetallkation unter Mischkristallbildung einging, ein Schluß, der schon aus kristallchemischen Gründen Bedenken erregen mußte. Die obige Übereinstimmung betraf auch nur die Lage der Banden, gar nicht, was auffallen mußte, die Form der Absorptionskurven. Die Banden der festen Salze waren überhaupt nur wenig ausgeprägte und verwaschene.

Wenn man nun den wässrigen Lösungen dieser Schwermetallhalogenide steigende Mengen Alkalichlorid zusetzt, so werden die jenen eigenen Banden allmählich abgebaut; statt ihrer treten neue auf, die Komplexsalzen zuzuordnen sind. Anfangs sind diese Banden noch ganz niedrig und flach, was nach H. FROMHERZ (114 f.) auf uneinheitliche Zusammensetzung und geringe Beständigkeit dieser Komplexionen zurückzuführen ist. Mit der Erhöhung der Alkalihalogenidkonzentration aber werden die neuen Banden unter gewisser Verlagerung kontinuierlich höher und schärfer und nach längeren Wellen verschoben, deren höchste und sehr scharfe Grenzlagen von FROMHERZ mit Recht definierten, koordinativ abgesättigten Komplexen wie z. B. $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ zuerkannt werden. Daß deren Lage jetzt völlig übereinstimmt mit den charakteristischen Absorptionsbanden der entsprechenden Kristallphosphore, geht aus der folgenden Tabelle nach den Daten von FROMHERZ (114, 115) hervor (unterer Teil).

Damit scheinen uns auch die von W. KOCH und R. W. POHL (a. a. O.) gegen die Verallgemeinerung dieser von FROMHERZ zuerst an Ag- und Cu-haltigen Phosphoren gefundenen Erscheinung, für die die zahlenmäßigen Belege in der letzten Tabelle mit enthalten sind (vgl. Abb. 25 und 26)¹⁾, und gegen die Deutung derartiger Beziehungen erhobenen Bedenken als nicht gerechtfertigt erwiesen. Denn bei ihren eigenen Messungen blieben diese Forscher nur im Bereich verdünnter Lösungen.

¹⁾ Zu diesen Abbildungen sei vielleicht bemerkt, daß der in ihnen durchgeführte Vergleich sich bei allen Kurven nur auf die spektrale Lage und Form der Kurven, nicht auf die absolute Höhe der Banden bezieht: nähere Erläuterungen können hier nicht gegeben werden (siehe etwa (115)).

Vergleich der charakteristischen Absorptionsbanden der Alkalihalogenidphosphore und der Komplexionen

System	Kristallphosphore		Komplexionen		
	Lage der Maxima	Halbwerts- breite	Lage der Maxima	Halbwerts- breite	
	$m\mu$	$m\mu$	$m\mu$	$m\mu$	
NaCl+AgCl	210	10	216,2	18	
KCl+AgCl			215,6	20	
NaBr+AgBr	219	10	227,5	21,5	
KBr+AgBr			226,5	21	
KJ+AgJ	254	Doppelbande	252	Doppelbande	
KCl+CuCl	{	269	{	272	
KBr+CuBr		265		40) Versuche	28
		265		30	276
KCl+PbCl ₂	273	196	12	—	
KBr+PbBr ₂	302	223	15	—	
KCl+KBr (1:1)	289	21	291,7	25,2	
KJ+PbJ ₂	?	304 etwa 265	?	—	
			363,5	etwa 308 273	
KCl+TiCl	247,5	196	10,5	13,3	
KBr+TiBr	261	210	13	—	
KJ+TiJ	287	236 218	16	—	
			242	nicht bestimmbar	
			262,5	nicht bestimmbar	
			299,5	nicht best. nicht best.	

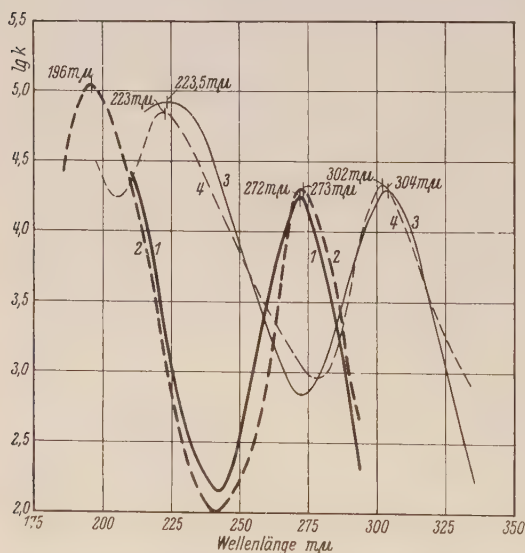


Abb. 25. Vergleich der ultravioletten Absorption von Bleihalogenkomplexen in Lösung und entsprechender Alkalihalogenidphosphore (nach FROMHERZ).

- 1 ——— Bleikomplex in LiCl + PbCl₂-Lsg.
- 2 - - - - Kristallphosphor: KCl + PbCl₂.
- 3 ······ Bleikomplex in KBr + PbBr₂-Lsg.
- 4 — · — · Kristallphosphor: KBr + PbBr₂.

Sie gingen nicht weit genug, um sowohl die Ausbildung der scharfen und hohen Banden als auch die Herausbildung der sehr hohen und stabilen zweiten Bande im entfernten Ultraviolett beobachten zu können. Daher der falsche Schluß: Komplexe haben nur eine Bande, die Phosphore aber deren zwei! Erst wenn man die Lösungen hoher Alkalihalogenidkonzentrationen mit den gesättigten Komplexen zum Vergleiche heranzieht, entsteht das richtige Bild, wie es FROMHERZ entwarf und die Zahlen der Tabelle es darlegen, ein Bild, das aufs beste harmoniert

mit dem auf anderen Wegen erlangten Schluß über den Einbau dieser Fremdelemente.

Denn wenigstens für Pb/KCl ist ja nach den früheren Darlegungen kristallographisch so gut wie sicher gestellt, daß es sich um den Einbau solcher das Fremdmetall enthaltender Anionkomplexe, sei es nun $[\text{PbCl}_4]$ oder hydratisierter Komplexe, nach Art anomaler Mischkristalle handelt. Wachstumskinetisch könnte nun der Einbau dieser Komplexe nach Früherem nur so verstanden werden, daß sie zumindest nach einer Seite nach „unten“ gittermäßig gebunden sind. Statisch gesehen, bedeutet dies das Vorhandensein von „Simultananionen“ Cl^- . Diese Ionen liegen nun in der Tat in einem sehr „asymmetrischen Kraftfeld“, indem sie auf der einen Seite die fremden, nicht edelgasähnlichen und stark deformierenden Schwermetallkationen, an die sie deshalb sehr fest gebunden sind, auf der anderen nur die einfacheren des Grundgitters zu Nachbarn haben. Entsprechend sind die Verzerrungen der Gitterabstände und der Elektronenstruktur dieser randständigen affizierten Halogenionen. Da aber deren Anordnung um die Fremdatome die einem solchen stabilen Komplex zukommende ist, wie sie ja auch genetisch durch Anlagerung geworden ist, so müssen sie sich auch optisch in dieser Eigenart bemerkbar machen, wie dies nun durch die Absorptionsspektren belegt wird.

Damit ist eigentlich auch zugleich erwiesen, daß der kristallchemisch schon wenig wahrscheinliche Einbau, wie ihn sich etwa A. SCHLEEDE oder E. GRUNER vorstellten, nicht den Tatsachen entspricht, wenigstens für die überwiegende und maßgebende Menge des fremden Schwermetalls. Da Eindrängeln von Pb in irgendeiner Form in eine Struktur des NaCl -Typus als ausgeschlossen gelten darf, so bleibt nur die Ersatzmöglichkeit an einer Alkaliion-Stelle im Gitter. Theoretisch ist zwar der Valenzausgleich dadurch herbeizuführen, daß etwa in der Nachbarschaft eine Alkalistelle unbesetzt bleibt. Doch bliebe die, wenn auch verzerrte oktaedrische Anordnung der 6 Hal' um das Fremdion. Das Absorptionsspektrum entscheidet gegen eine solche Anordnung.

Bei der Auswertung der Zahlen, insbesondere der interpolierten graphischen Darstellung der gesamten Absorptionskurven in ihrem Verlaufe fallen in der Gruppe auch Unterschiede der Qualität auf. Größere Halbwertsbreiten der Banden der Komplexe, größere Divergenz der einander zuzuordnenden Maxima z. B. bei K_2TiJ bis zum Mangel ausgeprägter Banden überhaupt (Pb, KJ), zeigen ein gewisses Maß chemischen bzw. kristallchemischen Unvermögens an (Abb. 26). Verschiedene Erscheinungen gehen hier offenbar ziemlich sympat. Es sind dies die bedingte Bildungsfähigkeit bzw. Stabilität der entsprechenden Komplexe unter den Bedingungen des Versuchs, ungünstige relative Gitterdimensionen

unter dem Gesichtspunkt einer orientierten Anlagerung der Gitter, d. h. Erreichen bzw. Überschreiten des betr. Toleranzintervalls. Ein Phosphor wird sich dann nur noch schwer oder gar nicht mehr ausgeprägt bilden.

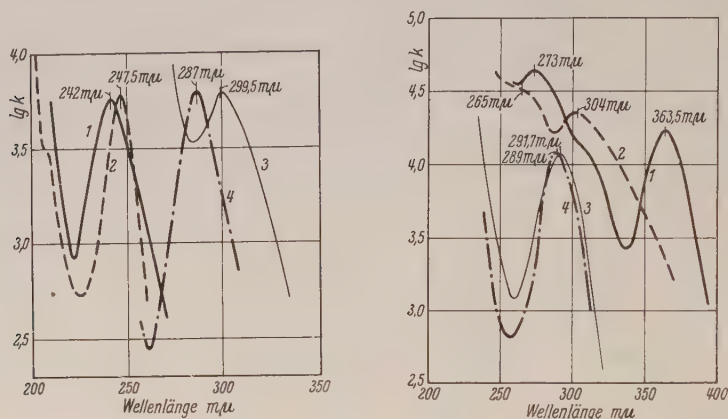


Abb. 26. Das Gleiche wie in Abb. 25: andere Komplexe und Störungen in den Phosphoren (nach FROMHERZ).

Links: Ti-Komplexe (1—2 Cl, 3—4 J).

Rechts: Pb-Komplexe (1—2 J, 3—4 Cl: Br = 1:1).

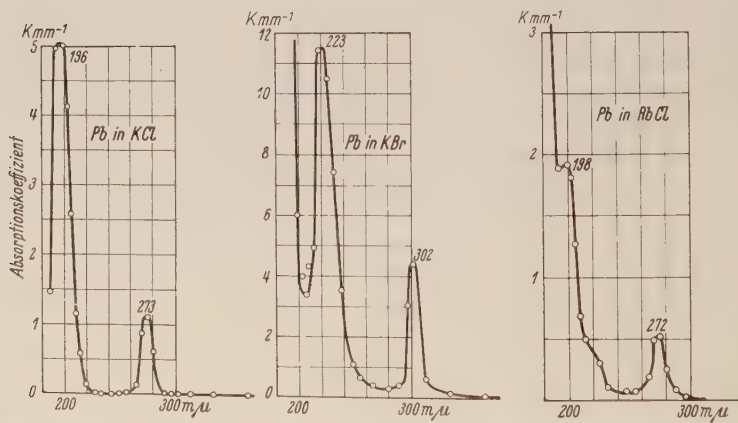


Abb. 27. Vergleich der Absorptionsbanden dreier Bleialkalihalogenidphosphore (aus Arbeiten von HILSCH-POHL).

Dies hat auch bestimmte optische Folgen und gibt zu allgemeineren Bemerkungen Veranlassung. Wir stellen zu diesem Zweck die Phosphore der nachfolgenden Abbildung 27 in Vergleich. Für Pb/KCl findet man zwei scharfe Absorptionsbanden mit den Maxima bei 196 mμ und 273 mμ. Zu kurzen Wellen hin sind Angaben

über Messungen und Abbildungen nicht gegeben. Da aber der Anstieg zum Maximum der Eigenabsorption der Grundsubstanz bei $162,5\text{ m}\mu$ nach dem tiefen Abfall um $180\text{ m}\mu$ nur ein sehr steiler sein kann — man sieht diese Vermutung bestätigt an Pb in KBr — KBr hat sein erstes Maximum bei $187,5\text{ m}\mu$ und im Phosphor einen tiefen Abfall der Kurve um $200\text{ m}\mu$ —, so fehlt also hier offenbar trotzdem weitgehend der langwellige Störungsabfall der Eigenabsorption des Grundgitters! Dies scheint uns wesentlich und bisher nicht recht beachtet. Dies muß dem Physiker als „mischkristallartig“ erscheinen, ist es aber gerade nur insoweit, als es die Verwandtschaft echten und anomalen Mischkristallaufbaus hinsichtlich der gittermäßigen Bindung der verwendeten Bausteine betrifft im Gegensatz zu dem Verhalten der „Lockerbausteine“ bei einer adsorptiven Einschließung.

Daß es anders sein kann, zeigt nun der dritte Fall des $\text{Pb} \cdot \text{RbCl}$. Nach R. HILSCH (166) erfolgt hier ein Einbau „nicht gut“; die Kristalle sind schlecht und von stark gestörtem Bau. Nach Obigem findet offenbar nur noch in schwachem Ausmaße eine orientierte Anlagerung, dafür um so reichlicher noch eine unordentliche, adsorptive Einlagerung statt. Der optische Effekt ist tatsächlich der hierfür von der Theorie vorausgesagte. Denn hier beobachtet man wirklich (siehe Abbildung), „daß seine asymptotisch auslaufende Eigenabsorption ähnlich wie durch Temperatursteigerungen in Richtung längerer Wellen verlagert wird“. Man beachte das kaum ausgeprägte Maximum bei $198\text{ m}\mu$.

Was das Thallium anbetrifft, so hätten wir aus den mitgeteilten Daten insgesamt eine neue kristallographische Erfahrung festzuhalten. Während in wässriger gemischter Lösung anscheinend eine echte Mischkristallbildung zustande kommt, was mit Isodimorphie erklärt werden muß — vgl. auch das Ergebnis der Ultrarotmessungen —, würde also im Schmelzfluß weitgehende Umlagerung zu Komplexen stattfinden, die in den Phosphor eingehen. Man sollte in neuen Untersuchungen aus wässrigen Lösungen gezüchtete Kristalle Tl-haltiger Alkalihalogenide auf ihre Absorption prüfen.

Hinsichtlich des Bleis erschien kristallographisch nicht ausgeschlossen, daß PbCl_2 selbst mit KCl orientiert verwachsen kann. An einen teilweisen Einbau in dieser Form unter gewissen Bedingungen dürfte demnach, in gewisser Übereinstimmung mit einigen Daten von POHL, immerhin gedacht werden.

Es lägen somit Systeme vor, in denen es je nach den Bildungsbedingungen zur einen oder anderen Einbauform, nicht Einbauart, kommen könnte (vgl. schon S. 283).

In dieser Hinsicht stellen wohl auch die Ergebnisse an den Ag- und Cu-haltigen Alkalihalogenidphosphoren eine gewisse Überraschung für den Kristallographen dar. An ihnen fand, wie schon erwähnt, H. FROMHERZ (114) zuerst die engen Beziehungen von Komplexsalzbildung und Phosphoreszenzzentrenbildung auf, die ganz dem von uns geforderten Grundsatz der anomalen Mischkristalle entsprechen. Gewohnt, wenigstens für NaCl/AgCl eine Mischkristallreihe vor sich zu haben, mußte hier erkannt werden, daß bei hohen Temperaturen offenbar und im Schmelzfluß wiederum kompliziertere Umlagerung mit den bereits geschilderten Folgen stattfinden kann. Dabei ist eine eigenartige und bemerkenswerte Konzentrationsabhängigkeit zu verzeichnen, wie sie am besten erhellt aus der Gegenüberstellung der beiden Teilfiguren der Abbildung 28 nach A. SMAKULA

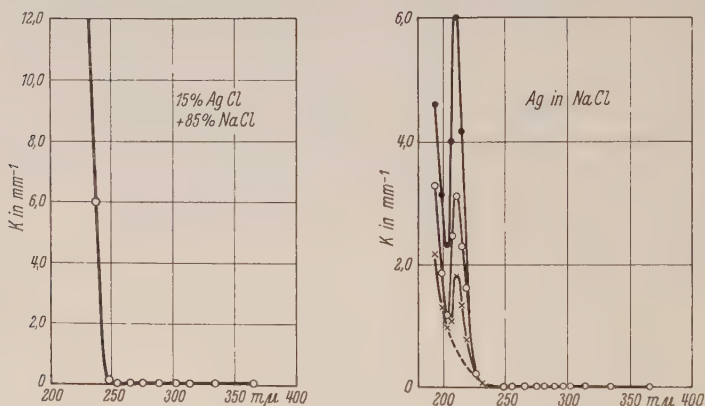


Abb. 28. Absorption von Ag/NaCl-Phosphoren und eines Mischkristalls NaCl/AgCl (aus SMAKULA); in der rechten Abbildung drei verschiedene Konzentrationen des Schmelzzusatzes AgCl: 0,2 0,3, 0,6 %.

(a. a. O.), dem wie noch anderen nach ihm keine Abklärung der Verhältnisse gelang (107).

G. SCHUMANN (338) hält es für erwiesen, daß ein Fremdatom verschiedenartig eingebaut werden kann, und zwar soll sich das Überwiegen der einen oder anderen Einbauart richten nach der wahren Konzentration des Fremdstoffs. Mischkristallartig eingebauter Anteil soll dann für das Leuchten verlorengehen. Diese Ansicht ist sicherlich eine unzulässige Verallgemeinerung der Erfahrung gerade an den vorbehandelten Systemen mit Schwermetallionen. Unter dem allgemeinen Gesichtspunkt der Leuchterscheinungen, wenn auch gewiß nicht im tieferen Sinne kristallchemisch, ist es ein Zufall, daß sowohl echte wie anomale Mischkristalle im gleichen System unter verschiedenen Bedingungen und tatsächlich nicht unabhängig von der Konzentration gebildet werden können.

Etwas anderes ist die bekannte Konzentrationsabhängigkeit der Leuchterscheinung überhaupt. Diese ist durchaus individuell, doch überall so, daß, bei „Spuren“ angefangen, die Intensität des Leuchtens bis zu einer „optimalen“ Konzentration ansteigt, um bei deren weiterem Steigen dann wieder abzufallen. Dabei liegt in den meisten Fällen dieses Optimum der Wirkung bei ganz erstaunlich geringen Konzentrationen. Sie liegen, wie eine auf Molkonzentrationen umgerechnete Zahlenzusammenstellung bei G. SCHUMANN (338) lehrt, in der Größenordnung 10^{-4} und 10^{-5} Mol. Doch enthält diese Tabelle nur Sulfid- und Oxydphosphore, also Verbindungen etwa des gleichen Bindungszustandes. Der Versuch, die genannte Größe mit der mittleren Konzentration der Kristallbaufehler nach der Lockerstellentheorie von A. SMEKAL in Beziehung zu setzen — bei Annahme eines atomdispersen Einbaus könnte man darin ein experimentelles Bestimmungsmittel zur größenordnungsmäßigen Bestimmung dieser Baufehlerstellen sehen wollen —, blieb eingestandenermaßen stecken. Begründet wurde dies mit der unzureichenden, nicht eindeutigen Definition der optimalen Konzentration. Wenn auch die sogleich kurz zu besprechenden Bemängelungen im allgemeinen zu Recht bestehen, so kann dies der alleinige Grund schwerlich sein; sie werden auch auf der Grundlage unserer Vorstellungen in diesem Sinne gegenstandslos und sprechen damit auch gegen die allgemeine Gültigkeit des anschließend entworfenen Modells der Phosphoreszenzentren, dessen theoretische Grundlage das bisher keineswegs gefundene, größenordnungsmäßig gleich gelegene Optimum für alle Stoffe fordert. — Einflüsse des Bindungszustandes der beteiligten Bauteilchen sind überhaupt noch nicht behandelt (vgl. unten).

Die kritischen Einwendungen SCHUMANNs betreffen einmal die Tatsache, daß die bisherigen Konzentrationsangaben sich z. T. nur auf die einzelnen Banden bezogen. Deren Auftreten ist je an besondere Konzentrationsbereiche geknüpft, selbst für ihre Teilbanden kann möglicherweise ein verschiedenes Optimum erwartet werden. — Selbstverständlich muß man achten auf Anwesenheit weiterer Fremdstoffe, die in verschiedener Weise die beabsichtigte Wirkung verändern bzw. beeinträchtigen können. Ebenso kommt es natürlich auf die Herstellungsbedingungen eines Phosphors an. — Da nach den früheren Beobachtungen wahre und wirksame Konzentration ¹⁾ — (von der „Nennkonzentration“, bei der Herstellung benutzt, im Gegensatz zur wahren brauchen wir hier nicht weiter zu sprechen) — auch nicht das gleiche zu bedeuten brauchen, so fehlt es in den bisherigen Angaben demnach noch vielfach an einer eindeutigen Zuordnung. — Auch von den Beobachtungsbedingungen -- wie oft sind diese unscharf

¹⁾ Zur Feststellung wirksamer Mengen haben LENARD und HAUSER Lichtsummenmessungen verwendet.

definiert!¹⁾ — ist natürlich die Ermittlung der optimalen Konzentration abhängig. Auch die Erregungsart ist von Einfluß.

Hier versuchte übrigens W. KOCH (201), eine Ergänzung zu geben, indem er nach einer chemischen Methode die wahren Gehalte der Zusätze in den Kristallen selbst ermittelte. Im allgemeinen ergaben sich Werte von 2 bis 20mal kleiner als die Nennkonzentration des Schmelzflusses. Dabei fand KOCH ein sehr ungleiches Verhalten, für das er keine Ursache anzugeben wußte: Jedenfalls hing es nicht mit der Schmelztemperatur zusammen. Wurde beispielsweise die Maximalabsorption der langwelligen Phosphorbande zum Metallgehalt in Beziehung gesetzt, so zeigte sich zwar eine gut lineare Zunahme mit dem Tl -Gehalt; bei Pb jedoch war der Versuch erfolglos. Verschiedene Stücke desselben Präparats schon erwiesen sich als sehr stark unterschiedlich, die Kristalle also wohl sehr inhomogen. Nach der Auffassung einer anomalen Mischkristallbildung, indem ja zufällige Bildungsfaktoren dabei eine große Rolle spielen können, wäre dies verständlicher. Fraglich ist allerdings, ob die Statistik schon groß genug und ein systematisches Verhalten überhaupt schon ablesbar ist.

Daß für eine Phosphoreszenzwirkung nur die randständigen Atome eines irgendwie aktivierend wirkenden Fremdelements mengenmäßig in Frage kommen, ist selbstverständlich. In diesem Sinne geht gewiß die durch eine Entmischung auch ausgeschiedene Menge der „wirkenden Konzentration“ verloren, wie man aus der Abnahme der optimalen Konzentration mit steigender Glüh-temperatur bei Präparation der Phosphore hat schließen wollen. (Doch auch SCHUMANN muß a. a. O. zugeben, daß in dieser Hinsicht die Schrifttumsangaben über Alkalihalogenidphosphore nicht widerspruchsfrei sind.) In diesem Sinne wäre auch die Beobachtung zu deuten, daß Tempern sichtlich das Phosphoreszenzvermögen bei Alkalihalogenidphosphoren erhöht (vgl. S. 339).

Ein einfacher Anstieg der Wirkung mit der Konzentration des Fremdstoffs zunächst ist also klar. Aber das Optimum liegt, wie gesagt, im allgemeinen bei sehr niederen Konzentrationen, so daß man sich auch darüber hinaus noch bei Konzentrationen befindet, bei denen eine gröbere als molekulardisperse Aufnahme eigentlich nicht in Frage kommt. Es muß also einfach schon sehr früh an einer geeigneten Energieisolation mangeln. Dies gilt es wohl zu deuten. Allgemeine Vorstellungen, um die Abnahme der Ausbeute bei der Emission zu erklären, wie die, daß sich mit zunehmender

¹⁾ Von der vielfach sicher unscharfen Anwendung der Begriffe „Fluoreszenz“ und „Phosphoreszenz“ auf einen gegebenen Fall wollen wir noch ganz absehen! Auch deren Optima liegen natürlich verschieden, für Phosphoreszenz nach SCHUMANN niedriger als für Fluoreszenz.

Konzentration einfach größere, keine Leuchtkraft besitzende Zentren bilden, reichen nicht aus.

Für mischkristallartigen Einbau ist die qualitative Darstellung, wie sie L. BROWN (44) am Beispiel der leuchtenden Mn-haltigen Kalkspäte gab, einfach und anschaulich. Vielleicht darf sie sinngemäß auf die anomale Mischkristallbildung übertragen werden, bei der wir ja früher mit plausiblen Gründen nur enge „Mischbarkeitsgrenzen“ fanden.

Hiernach ist es der „besondere“ Zustand des Elements Mangan, der im gefilterten Ultraviolett die schön orangerote Fluoreszenz gibt. (In einer älteren Untersuchung fand BRÜNINGHAUS ein Optimum der Kathodolumineszenz bei $\text{MnO}:\text{CaO} = 1:200$.) BROWN fand ein Optimum bei etwa 3,5% MnCO_3 . Mn-haltige Siderite wie auch MnCO_3 selbst, das umgekehrt andere fremde Elemente enthält (nach ält. Unters., so von TANAKA) fluoreszieren nicht. In dieser Hinsicht ist bedeutungsvoll der Vergleich der Ionenradien

$\text{Ca}^{++} 1,05 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{++} 0,83 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{++} 0,80 \text{ \AA}$.

Die Erklärung des Optimums geht nach BROWN so. Ist wenig Mn im Gitter vorhanden, so ist es ohne Einfluß, und der Kristall hat praktisch Kalkspatdimensionen; für das eingelagerte Fremdion herrscht gewissermaßen in den quasi zu großen, zur Verfügung stehenden Räumen instabiles Gleichgewicht. Je mehr Mn eingebaut ist, ein um so stärkeres Zusammenrücken von CO_3 -Gruppen erfolgt, was für das Mn eine größere Stabilität in Richtung auf das eigene MnCO_3 -Gitter (von kleinerer Gitterkonstanten) gibt. Andererseits, je mehr Mn eingebaut wird, um so weniger leicht ist die notwendige „Freiheit“, die Möglichkeit, ein Elektron abzutrennen, gegeben. Der Widerstreit dieser zwei Tendenzen führt zu einem Maximum des Kurvenverlaufs. Bei 17% MnCO_3 ist nach Erfahrung von BROWN jede Lumineszenz bei Kalkspat erloschen.

SCHUMANN gab, kurz gefaßt, die folgende modellmäßige Deutung des Konzentrationseinflusses: Die an Zahl unveränderlichen Lockerstellen eines Realkristalls werden je nach den Bildungsbedingungen mit aktiven Fremdbausteinen zu einem bestimmten Teil besetzt. Die bei der Erregung abgetrennten Elektronen (lichtelektrischer Effekt) können in den idealen Nachbargitterbereichen (mit ihren durchlaufenden Energiebändern) nicht, sondern nur wieder an einer anderen Lockerstelle aufgespeichert werden, wofür nur eine benutzte in Betracht kommt. Je nach deren Menge ist die Möglichkeit für ein Elektron demnach verschieden groß. Je mehr Stellen noch frei, um so länger dauert es, bis es durch ein besetztes mit einem ionisierten aktiven Teilchen gebunden werden kann. M. a. W. je niedriger die Fremdstoffkonzentration, um so länger das Nachleuchten, doch insgesamt ist die Intensität schwach. Man sieht dann weiter

ein, daß mit Steigerung der Konzentration die Anzahl der abtrennbaren Elektronen steigt, die der Aufspeicherungsmöglichkeiten aber abnimmt. Die Intensität nimmt zu, doch das Abklingen beschleunigt sich. Optimale Konzentration ist dann erreicht, wenn die Hälfte der vorhandenen Lockerstellen besetzt ist.

Ähnlich der Herabsetzung der Lumineszenz durch dritte fremde Stoffe erscheint, wie noch kurz erwähnt sei, die Zerstörung von Phosphoren durch α -Strahlen, wie sie P. M. WOLF und N. RIEHL (426) am Zinksulfid untersuchten. Die α -Strahlen sollen durch partielle Zersetzung freie Zn-Atome erzeugt haben; sieht man (u. a. mit TOMASCHEK (393)) die Erregung als zunächst außerhalb des aktivierenden Metallatoms geschehen an, so kann hier die Übertragung als auf diese freien Atome hin vorgestellt werden. Die Energie wird in Wärme umgewandelt und geht für das Leuchten verloren.

E. TIEDE und H. TOMASCHEK (391) entdeckten die Lumineszenz des Borstickstoff BN und als deren Erreger Kohlenstoff. Röntgenographisch verhielt sich das Präparat wie der von V. M. GOLDSCHMIDT hergestellte und von O. HASSEL strukturell bestimmte Borstickstoff, der graphitartige Struktur besitzt ¹⁾. Die Lumineszenz daher auf den Einbau von C in graphitischen Sechseringen, sei es einzelner oder in Teilen, sei es schichtenartig von begrenzter Ausdehnung, nach dem Bauprinzip anomaler Mischkristalle zurückzuführen, erscheint als plausibelste Lösung. Ähnlich sprach dies bereits TIEDE aus. Die entsprechenden Gitterdaten sind

Graphit $a = 2,46 \text{ \AA}$, $C - C = 1,42 \text{ \AA}$

Bornitrid $a = 2,51 \text{ \AA}$, $B - N = 1,45 \text{ \AA}$.

Die Präparate zeigen sowohl starkes Momentanleuchten als auch ein in 1-2 Min. abklingendes Nachleuchten. Dieses besteht aus drei charakteristischen Banden, einer gelbgrünen, einer violetten und einer gelbroten. Ihre Erregungsverteilung war verschieden und zeigte deutlich Maxima.

In interessanter Analogie dazu ist nach E. TIEDE, M. THIMANN und K. SENSSE (390) Aluminiumnitrid AlN durch Si aktivierbar. Hier hat aber das Grundgitter Wurtzitstruktur, der Aktivator die des Diamant. Außerdem besitzen die einander entsprechenden Gitterabstände erheblichere Differenzen. In Analogie zu Früherem könnte man von einer Stabilisierung eines metastabilen Zustandes für den Aktivator durch das Grundgitter sprechen. Vielleicht hängt mit diesen

¹⁾ Der hervorgehobene Unterschied in der Intensität einer wichtigen Interferenz, von (202), die bei TIEDE sehr schwach war, ist noch nicht aufgeklärt. Ob ein Zusammenhang besteht mit Einbauart von Sechseringen von C?

Besonderheiten das hoch gelegene Optimum der Erregung bei etwa 5% zusammen, während das gleiche im Falle des Borstickstoffs wohl eher zu Lasten des Gittertypus zu setzen ist.

SH. SATOH (321) knüpfte an die vorigen Erfahrungen unter dem Versuch einer atomchemischen Begründung, die letztlich mit den Überlegungen von GRIMM, SOMMERFELD und GOLDSCHMIDT über die diamantartigen Stoffe zusammenhängt, die Auffindung der Aktivierung von Berylliumnitrid Be_3N_2 durch vornehmlich Al unter denjenigen Elementen, die im Periodischen System zwischen den Elementen der Grundsубstanz liegen. Bei diesem Phosphor lag das Maximum der Wirkung, beobachtet als Kathodolumineszenz, ungewöhnlich hoch, bei etwa 30% des Zusatzes, dessen sonstige technische Verunreinigungen nachweislich nicht lumineszenzerregend tätig sein sollen.

Wenn Zinkcadmiumsulfide leuchten, dieses Leuchtvermögen jedoch mit steigendem Gehalt an Cd einbüßen, so würde dieser Gang zwar im allgemeinen Rahmen liegen, geht aber nach neueren Untersuchungen von A. SCHLEEDE (326) anscheinend nicht auf isomorphen Einbau schlechthin zurück — ein solcher wird wohl im allgemeinen auch immer noch für den Cd-Gehalt der Zinkblenden angenommen und müßte dabei streng als genügend plausible Isodimorphie gedeutet werden (vgl. S. 403). Dies geht aus der folgenden sehr wichtigen Erfahrung hervor. Es gelang, blau lumineszierende Präparate von Zinksulfid herzustellen, deren Leuchten erstens tatsächlich nur im Momentanleuchten besteht und die weiter keine Spuren von Verunreinigungen besitzen sollen¹⁾. Die Ursache konnte durch röntgenographische Serienversuche ermittelt werden. Danach sind die Herstellungsbedingungen, sonderlich die Temperatur, von maßgebendem Einfluß. Die blaue Fluoreszenz zeigt sich nur dann, wenn zugleich Blende- und Wurtzitstruktur nebeneinander nachweisbar sind. Geht man mit der Temperatur etwas höher als 1000° C, so verschwindet das Leuchten fast völlig, weil man in das Stabilitätsgebiet des Wurtzits gelangt.

SCHLEEDE ging wohl nicht fehl in der Annahme, eine gesetzmäßige Einlagerung der Wurtzitgitterbereiche in der Zinkblende in der bekannten Weise nach (111) vor sich zu haben und das Leuchten auf die dadurch hervorgerufene Gitterverzerrung zu gründen. Man möchte dies aber heute, sofern genügend große Kristallbereiche zur Verfügung gestellt werden können, mit den Mitteln der zweidimensionalen Kristallinterferenzen möglichst zu erhärten versuchen. Jedenfalls können wir in diesem Ergebnis nur die schönste Bestätigung für unsere Theorie der Leuchterschei-

¹⁾ Vgl. Lumineszenzschirm in Entladungsröhren, z. B. BRAUNschen Röhren. D.R.P. 622302 Kl. 57 b v. 21. 8. 1931, ausg. 25. 11. 1935 — Chem. Zbl. 1936 I, 1932.

nungen sehen, die eine gesetzmäßige Einlagerung erregender Gitterteile zur Voraussetzung nahm.

Man vergleiche damit die Erfahrungen von A. KUTZELNIGG (225), die, wiewohl noch manche Einzelheiten ungeklärt scheinen, doch das folgende Wesentliche erkennen lassen. Auf nassem Wege, d. h. durch Alterung aus gefällttem Hydroxyd unter Lauge oder durch Hydrolyse von Zinkatlösungen hergestelltes Zinkoxyd zeigt eine schwache, basische Zinkverbindungen (Sulfat, Chlorid, Nitrat, Karbonat) zeigen eine helle Fluoreszenz. U. E. ist hier die Lumineszenz gleichfalls in dem Schichtenbau dieser Doppelsalze (vgl. S. 404ff.) begründet, in denen die Hydroxydschicht bautechnisch die gleiche Rolle spielt wie im Zinkblendegitter etwa die lumineszenzerregende Wurtzschicht oder — beim Cristobalit — die nicht umgewandelten Tridymitlagen (S. 326).

In diesem Sinne bedeutet die von A. KUTZELNIGG (226) gebrachte Angabe neuer Luminophore vom Schichtengittertyp keine große und neuartige Überraschung mehr. Er kann durchaus in Parallele stellen die Lumineszenz des aktivierten Borstickstoffs und des bis zur Graphitsäure aufgeblätterten Graphits, von Siloxan und Derivaten, der basischen Zinkverbindungen, wobei er übrigens doch noch offen läßt, ob die Erscheinung in solchen Fällen eine „konstitutive“ Eigenschaft ist oder unbekannte Verunreinigungen eine Rolle spielen. KUTZELNIGG gab neue Cadmiumjodidfluorophore an — Phosphoreszenz wird nicht beobachtet! —, deren eingebaute Fremdstoffe vom gleichen Bautypus waren, was ihn sich den Bildungsvorgang sehr drastisch „wie das Mischen von zwei Kartenspielen“ vorstellen läßt. Das gleiche gelingt bei Cadmiumchlorid, und es ist erstaunlich, welche großen Mengen auch hier noch eingebaut werden können, ohne daß die Fluoreszenz verlorengeht.

Weiteres Material über die Beziehungen von Lumineszenz und anomaler Mischkristallbildung findet sich auf dem Gebiete der Mineralchemie (Abschnitt D, Kapitel 3a).

Es ist erfreulich festzustellen, daß in den letzten Jahren R. SCHENCK (323) von der chemischen Seite her auch für die LENARDSCHEN Sulfidphosphore Vorstellungen entwickelte, die aufs beste mit den bisher an Ionenkristallen beschriebenen und auf unseren Grundgedanken bezogenen harmonieren. Chemische Untersuchungen von Affinitätsverhältnissen und Umbildungsvorgängen samt Messungen zugehöriger Bildungswärmen der entsprechenden gemischten Systeme führten zu dem Schluß, daß bei Anlagerung in der Phosphorpräparation sich offenbar Thio-Komplexe bilden, beispielsweise bei einem Erdalkali-Wismutphosphor ein Thiobismutitkomplex XBi_2S_4 . An ihnen soll die Leuchtreaktion erfolgen, für die bereits einige spezielle Mechanismen aufgestellt sind: für die Durchführung nach der quantitativen Seite hin war dabei die Arbeitshypothese einer tatsächlich mehr als

formalen Analogie des Phosphoreszenzvorgangs zum elektrochemischen Akkumulator fruchtbringend. Jedenfalls ist das Schwermetall komplex gebunden und tritt anodisch auf; maßgebend für die Phosphoreszenzreaktion ist das Ladungsspiel zwischen kathodisch freiem Grundmetall und komplexem Anion. In diesem Sinne geht diese Vorstellung konform mit älteren Verbesserungsvorschlägen wie von R. TOMASCHEK (393), der auch die Schwefelanionen als die Lieferanten der wandernden Elektronen ansah. Da es in einem gegebenen System verschiedene mögliche Komplexe gibt, auch, chemisch gesehen, eine Reaktion in Stufen ablaufen kann, so ist bei gleichem Aktivator die Möglichkeit verschiedener Arten von „Zentren“ und verschiedenes Verhalten in Absorption wie Emission leicht verständlich. Überflüssig zu sagen, daß zur vollen Harmonie der Anschauungen noch der Nachweis von Gitteranalogien dieser Komplexverbindungen zu den Grundgittern fehlt, an dessen positivem Ausfall wir aber bei diesen Gittern mit dem Gitterträger S⁻ so wenig zweifeln wie dem auf dem Gebiete der Ionengitter auf Grund des dort herrschenden Trägers Cl⁻ (bzw. seiner Homologen).

Durch die obigen Untersuchungen wurde nun insbesondere mit chemischen Gründen aufgezeigt, wie verhältnismäßig einfach im Gegensatz zur ersten LENARDSchen Auffassung die Zentren gebaut sein können. Es ist dies in neuerer Zeit auch von physikalischer Seite immer häufiger behauptet, sonderlich auf Grund des Studiums der Auslöschungsgesetze der Phosphore, wobei auch der Schluß gezogen ist, daß eine einfache Rückkehr der Photoelektronen auf ihren ursprünglichen Platz nicht in Frage komme. Manche früher als Fortschritte zu bewertende Gedanken scheinen hierdurch überholt, oder sie müssen auf dieser neuen Grundlage eines so vereinfachten Ansatzes einer Nachprüfung unterzogen werden. Insbesondere die Fragen der Abklingung der Phosphore werden wohl so neu in Fluß gebracht.

Wir fassen die besonderen Ergebnisse des letzten Kapitels zusammen. Alle bisherigen Vorstellungen über die Ursache von Photolumineszenz erscheinen uns bis zu einem gewissen Grade uneinheitlich; sie umfaßten nicht widerspruchlos alle Teilerscheinungen, weil sie einer kristallgenetischen Grundlegung entbehrten. Wir gaben eine solche und meinen an Tatsachen nichts zu sehen, was der hingestellten Hypothese zuwiderliefe. Anomale Mischkristallbildung soll danach die Ursache von Phosphoreszenz sein, so, wie es — im Grenzfall — echte Mischkristallbildung für die von Momentanleuchten sein kann. So begründen wir kristallographisch die schon von SCHLEEDE und TIEDE angenommene „Verzerrung“ des normalen Gitters als Ursache der Phosphoreszenz, die „Mikrokristallgebiete“. TOMASCHEKS „geloockerte Valenzen“ an den

Zentren, die die wirkenden Schwermetalle als „Anlagerungsverbindungen“ enthalten sollten.

Wenn daher, mit unseren Vorstellungen vereinbar, etwa R. TOMASCHKE sagt, daß die Einlagerung einer Schwermetallverbindung eine Deformation des Metallgitters bedinge, „die zu der charakteristischen erregenden Absorption der Zentren den Anlaß gibt“, so ist diese Störung hervorgerufen durch die regelmäßige Einlagerung bestimmter Gebilde und ist die sinnfälligste Auswirkung des Toleranzprinzips regelmäßiger Verwachsungen: es bilden sich, teils einseitig, teils gewiß auch mehrseitig (vgl. S. 405) Kompromißwerte von Gitterabständen heraus, wie im einfachen Fall z. B. an den „Simultanionen“ der Verwachsungsebene von Wirtgitter und Einlagerung. Aber unvereinbar damit ist für uns heute die im gleichen Satz formulierte Anschauung, daß „der Chemismus der Phosphorbildung ... in einer Einlagerung (aber nicht in einem Einbau) der Moleküle der Schwermetallverbindung“ beruhe.

Es ist damit keine physikalische Theorie der Lumineszenz entwickelt; nur qualitativ ist das Verstehen der Gesamterscheinung auf einer möglichen neuen, kristallographischen Grundlage vorgeschlagen. Es muß sich zeigen, wie sie sich bewährt.

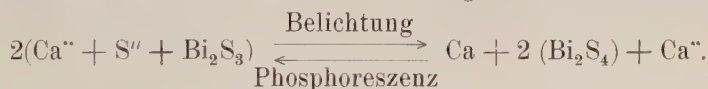
Nun hatten die wachstumskinetischen Überlegungen zu dem Ergebnis geführt, daß, so einfach die ursprüngliche Definition auch war, die anomalen Mischkristalle doch ein weites Gebiet von Typen umspannen, deren Einordnung und Deutung oft schwierig ist. Unterschiede bestanden auch in der Größe der eingelagerten Bereiche und damit in der Art des Gitterverbandes mit den Nachbarbausteinen des Wirts. Eine maßgebende Rolle spielte hierbei der relative Bindungscharakter. Es gab mutmaßlich sowohl ziemlich allseitig gittermäßig verbundene Einlagerung als auch mehr oder weniger einseitige. Randständige Gitterionen an diesen letzteren ähneln dann schon mehr „Lockerbausteinen“ im Sinne jener rein physikalischen Theorien.

Entsprechend ist zu erwarten, daß auch im physikalischen Verhalten mehr oder weniger stetige Übergänge vorhanden sind bis hin zu jenen Fällen einer scheinbar nur noch rein adsorptiven Einlagerung. Dies gilt auch für die Leuchterscheinungen. Als Gradmesser erscheint jener langwellige Ausläufer der Eigenabsorption des Grundgitters. Die besondere, nicht rein „adsorptive“ und strukturgleichgültige Bindung kann bei Adsorptionsprozessen auch im gelartigen oder glasigen Zustand einmal Platz greifen, d. h. dort, wo sichtlich keine kristallographischen Strukturanalogien vorhanden sind. Dafür sprechen gewisse Lumineszenzerscheinungen, die auch dort beobachtet werden (Borsäure-, Organophosphore)¹⁾. Auch KAUTSKYS Adsorbens war Silikagel! Ebenso

¹⁾ Zur Deutung griff man zurück auf die Solvationstheorie (A. SCHLOEMER (331), auf die Vorstellung von Gittervorformen (D. DOBISCHKE (86)) u. a.

kann wohl mit scheinbar einfach adsorptiver Einlagerung in einem Gitter dann Lumineszenz verbunden sein. Das stößt aber das Prinzip nicht um. Es ist daraus keine Verwässerung der Grundvorstellung abzuleiten oder die Hoffnung, daß sich eine Abtrennung gegenüber einem schlechthin „adsorptiven Einbau“ nicht lohne.

Ein gutes Beispiel ergibt sich aus den SCHENCKschen Untersuchungen und ergänzt in diesem Sinne die S. 377 angestellten Betrachtungen über den langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption. Es gibt da bei den Sulfiden Fälle, bei denen sich unter den Bedingungen des Versuchs ein Komplex **nicht** bildet. Beispiele sind CaS mit Bi₂S₃ und CaS mit Ag₂S. Die elektrostatische Anziehung von Kation der Grundsubstanz und Schwefel, sagt SCHENCK, ist zu groß, die „Addition“ unterbleibt. Dennoch gibt es einen entsprechenden Phosphor. Die hierfür gegebene chemische Begründung gibt uns wieder einen Hinweis auf die Überbrückung dieses scheinbaren Gegensatzes. SCHENCK ist der Ansicht, daß in solchen Fällen doch die „Radikalbildung“, und zwar durch direkte Entladung von S an dem Schwermetallsulfidzentrum erfolgen könne, wobei das Elektron genau so wie früher vom Kation des Grundmetalls aufgenommen und bei Emission der alte Zustand wiederhergestellt werde. Formuliert



Es würde dies also gewissermaßen eine durch Belichtung katalytisch beeinflusste, metastabile und zeitlich kurz dauernde Komplexbildung in solchem System bedeuten; einem System, das unter dem Gesichtspunkt anomaler Mischkristallbildung jenseits der chemischen und kristallchemischen Toleranz für die gegebenen p-T-Bedingungen gelegen ist und in dem zunächst nur eine rein adsorptive Anlagerung stattfand, aber offenbar doch, weil es eben noch gewissermaßen potentiell die Möglichkeiten zu dem oben formulierten Prozeß infolge einer gewissen versteckten Verwandtschaft (oder chemischen Affinität) in sich trägt. So ist es offenbar, von Baustein zu Baustein betrachtet, auch in jenen Fällen spezifischer und scheinbar doch strukturgleichgültiger Adsorption in „amorphen“ Zuständen!!

D. Vorkommen und Anwendungsmöglichkeiten des Bauprinzips anomaler Mischkristalle

Die Ausführungen dieses Teils setzen es sich zum Ziel, für einzelne Wissenschaften und Bereiche angewandter Wissenschaften und Technik durch Vorführung von Beispielen, ohne erschöpfend sein zu wollen, die weite Verbreitung anomaler Mischkristalle, deren Be-

deutung für theoretische und praktische Fragen und ihren Anteil an der Lösung derselben aufzuzeigen.

1. Physikalische Probleme und physikalisch-technische Aufgaben

Was die Physik anbetrifft, so haben dies im zweiten Abschnitt bereits die Darlegungen über Festigkeitseigenschaften zahlreicher „Realkristalle“ und über Lumineszenzerscheinungen, die zum vollen Verständnis der Zusammenhänge notwendigerweise ausführlicher sein mußten, zur Genüge gezeigt. Es erübrigt sich, hier weitere Einzelheiten zu bringen. Wir erinnern noch einmal daran, daß insbesondere das Studium optischer Vorgänge in diesen Gebilden, der Absorptions- und der entsprechenden Emissionserscheinungen, wie sie einerseits durch R. W. POHL und seine Schule dokumentiert ist und ausdrücklich betont war (vgl. 295), andererseits von KRISHNAN und Mitarbeitern herausgearbeitet wurde, zur Aufklärung von Konstitutionsfragen der Kristallbausteine, sonderlich des Molekülbaus Wichtiges beizutragen vermag. Einem systematischen Studium sind hier gewiß schnelle und schöne Erfolge in der Aufklärung vieler Einzelprobleme beschieden. Denn die Bedeutung dieser anomalen Mischkristalle liegt darin, Substanzen untersuchen zu können, die in dickeren Schichten undurchlässig wie Metalle sind. Man kann von ihnen, indem man sie als orientierte Gastkomponenten in geeignete Wirtgitter einbaut, in Abhängigkeit von den variierbaren Bildungsbedingungen „Schichten“ gewünschter Dünne und genügend geringer Absorption für den besonderen Zweck herstellen. Daß sie dispers verteilt sind, spielt keine Rolle; wichtig ist, daß sie nur parallel im Raum gelagert sind. — Technische Anwendungen entsprechen dem durchaus.

Es sei doch daran erinnert, daß P. LENARD und W. KLATT auf Grund ihrer Phosphoreszenzuntersuchungen empfahlen, solche zum Nachweis geringster Mengen von Metallen, zumal in Alkali- und Erdalkaliverbindungen, etwa durch Überführung in die betreffenden Sulfide zu benützen. Sie erprobten dies selbst für das Element Kupfer und wiesen seine extensive Verbreitung in Spuren nach. Die geochemische Bedeutung solcher Untersuchungen liegt auf der Hand.

Bei mehrkernigen und dabei mehr oder weniger tafligen Ringverbindungen zeigt sich nach K. S. KRISHNAN und P. K. SESHAN (219), um diese Einzelheit hier noch nachzutragen, eine starke Polarisation der Absorptionsspektren derart, daß, wenn der elektrische Lichtvektor in der Ebene der Benzolringe liegt, die Absorption viel stärker ist, als wenn er senkrecht dazu gelegen ist. Die Genannten haben zuerst in sehr geistreicher Weise diesen Effekt aus-

genutzt, um grundsätzlich in einigen schönen Beispielen aus der Chemie der Kohlenstoffverbindungen das Bauprinzip der anomalen Mischkristalle damit zu belegen und eine diesem Einbau entsprechende Lagerungsform der verunreinigenden Fremdmoleküle zu beweisen. Der Erfolg wurde schon S. 293 kurz beschrieben (vgl. Abb. 11). Selbstverständlich war vorher in einer ersten Erkenntnisstufe die Zuordnung der erhaltenen Absorptionsspektren zur Verunreinigung überhaupt gesichert.

Bei der früheren Schilderung wurde noch nicht gesagt, daß auch die Untersuchung der Fluoreszenz in gleicher Weise zur Beweisführung einer orientierten Einlagerung des Fremdstoffs benutzt werden kann, wie KRISHNAN und SESHAN für das Naphtacen zeigten. Die Intensität des Fluoreszenzlichts ist in ähnlicher Weise stark polarisiert. Man fand, daß, wenn der elektrische Lichtvektor // b des Chrysens schwang, d. h. etwa parallel der Ebene des Moleküls, das Licht intensiver war; also die mehr absorbierte Schwingung erregt stärker Fluoreszenz, wie dies auch natürlich ist. Als bedeutungsvoll in diesem Zusammenhang geben die Forscher noch an, daß die langwelligen Grenzen zweier Absorptionsbanden koinzidieren mit dem kurzwelligen der Fluoreszenzbanden.

Daß sowohl das Vorhandensein derartiger Verunreinigungen an sich wie auch gerade der Verteilungsgrad auf Umwandlungsvorgänge wie auch die Rekristallisation, deren Geschwindigkeit und Ablauf, von Einfluß sind, ist selbstverständlich. Gerade Unterschiede in den Äußerungen des Materials verschiedener Herkunft, z. B. nach vielen Versuchen bei Steinsalz, synthetischem im Gegensatz zu natürlichem Material (Arbeiten der Schule von A. SMEKAL, vgl. (12*), (347)), sind derartigen Einflüssen lehrhaft zuzuordnen. Hier kann im einzelnen nicht auf dies alles eingegangen werden; hinsichtlich der Rekristallisation vgl. beispielsweise nur H. G. MÜLLER (264, hier auch reichlicher neuere Literatur).

Die Verwendung dichroitischer Kristalle zur Erzeugung polarisierten Lichts hat neuerdings größere praktische Bedeutung erlangt und in den Filterpolarisatoren eine für viele Zwecke nützliche Form gefunden (vgl. M. HAASE (146)). Natürlich sind hierfür nur solche Stoffe von Interesse, die die eine in einer Kristallplatte entstehende Lichtschwingung sehr stark absorbieren, dagegen die zweite möglichst wenig schwächen; erst dann liegt ein einigermaßen vollkommener „dichroitischer Polarisator“ vor. Turmalin und Turmalinzange sind die längst bekannten Muster für den Grundgedanken. Die Technik braucht in größeren Mengen Ersatzmaterial statt der früher üblichen kostspieligen für die quasi zweidimensionalen „Flächenpolarisatoren“, die in dünnen Schichten herstellbar sein müssen. Die

fabrikmäßige Herstellung gelang erst in neuester Zeit. Zur Zeit sind zwei Arten solcher im Handel, Einkristallplatten von Chininperjodidsulfat („Herapathit“, HERAPATH 1852, HAIDINGER 1863) in den ZEISS-schen Herotarfiltern (nach BERNAUER, vgl. (314)) und „Folien“, bei denen ein anderer kompliziert zusammengesetzter Stoff, das Purpureokobaltchloridperjodidsulfat, in Kriställchen submikroskopischer Größenordnung mittels magnetischer oder elektrischer Parallelrichtung in eine Zelluloseemulsion eingebettet wird.

Diese Angaben lassen erkennen, welches große Anwendungsgebiet hier auch den anomalen Mischkristallen in Gestalt ihrer angefärbten, künstlich dichroitischen Glieder erschlossen wird. Man hätte nur geeignete Paare ausfindig zu machen. Ein Vorteil wäre hier vielleicht leichtere Beschaffung und größere Haltbarkeit. Eine gewisse Durchlässigkeiterniedrigung und Trübung ist allerdings wohl in Kauf zu nehmen. Das Gebiet ist ja zu wenig bearbeitet, um Abschließendes über die Möglichkeiten sagen zu können. F. BERNAUER (23) nennt in diesem Zusammenhang einmal den Versuch mit Benzophenon/Hofmannsviolett. — Als Anwendungsgebiete sind zu nennen die Photographie (Beseitigung von Reflexen), Polarisationsbrillen für mancherlei Zwecke, Autoblendschutz u. a.

Von hohem wissenschaftlichem und praktischem Interesse, wiewohl hier das Verwendungsgebiet in drahtloser Telegraphie und Radio-technik weitgehend durch die Elektronenröhre eingeschränkt wurde, ist das noch sehr undurchsichtige Problem der Kristalldetektoren. Als Bedingung für das Auftreten der unipolaren Leitfähigkeit bei den Detektormaterialien haben einmal E. TIEDE und A. SCHLEEDE ihre chemische Unreinheit angesehen, die speziell beim Bleiglanz in dem Überschuß der einen Atomart, und zwar des Schwefels, bestehen sollte. Die experimentellen Untersuchungen von A. SCHLEEDE und BUGGISH (327) schienen dafür zu sprechen, daß völlig reines, stöchiometrisch sauber zusammengesetztes Bleisulfid inaktiv sei. Eine Erweiterung auf andere Materialien wie z. B. Pyrit war aber schon nicht angängig.

Es muß daran erinnert werden, daß P. GAUBERT (130) in dieser Hinsicht an die verunreinigende Wirkung bei der natürlichen Kristallisation eingegangener Lösungsgenossen dachte und entsprechende Beziehungen zur Kristalltracht aufzustellen versuchte: So sollten reine Bleiglanzkristalle der Tracht {001} schlechte Detektorwirkung gegenüber den unreinen der Tracht {111} zeigen, ebenso beim Pyrit reine {111} gegenüber den unreinen {001}; bei Bleiglanz wurde dabei an nach (111) eingelagerte Zinkblende gedacht. Wir selbst glaubten ähnlich, daß diese Detektorwirkung mit ihrer auffälligen Gebundenheit an aktive Stellen der Oberfläche an den Bau-

typus der anomalen Mischkristalle, also an diese besondere disperse Art der Einlagerung der Verunreinigungen in das Kristallgitter geknüpft sei.

Zahlreiche neuere seither erschienene Arbeiten, darunter aus dem Laboratorium von E. TIEDE, zeigten jedoch, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen und daß ohne eine noch viel weitergehende Verbreiterung der Erfahrungsgrundlagen Entscheidendes nicht ausgesagt werden kann. Es kann daher mangels Erfahrung der hier geäußerten Hypothese nicht weiter nachgegangen werden. Viele Versuche sprachen für die Deutung als ausgesprochener Oberflächeneffekt, wobei es nicht auf die kristalline Grenzfläche in ihrer lokalen Beschaffenheit (vgl. die Untersuchungen von N. FRERS (109)), sondern eine Sperr- oder dielektrische Zwischenschicht auf jener ankommen sollte (Gas-, Wasserhaut). Eine überraschende Erfahrung schien insbesondere andererseits die Verbesserung einer Detektorwirkung mit der „spiegelnden“ Wirkung (PbS-Spiegel (G. BRÜCKMANN, 45), gute Spaltflächen der Schichtgitter von MoS_2 , WS_2 (H. LEMKE, 236)).

2. Chemische Fragen. Kristallchemische Überlegungen

Die Bedeutung der anomalen Mischkristalle für die Chemie ist eine vielseitige. Es empfiehlt sich sogar, die Mineralchemie und Geochemie in einem späteren Kapitel gesondert zu betrachten. Hier soll es sich nur um die analytische und präparative Chemie einerseits, Kristallchemie und damit zusammenhängende Fragen andererseits handeln.

a) Analytisch-Chemisches

Eines der Hauptprobleme ist die Darstellung reiner Präparate bzw. in Analysengängen reiner Fällungen. Das Problem der Verunreinigung von Niederschlägen ist brennend, will die analytische Chemie dem Fortschreiten der Wissenschaft folgen können, den an sie gestellten Forderungen gewachsen bleiben. Es wurde bereits mehrfach herausgestellt, daß es mit ein Hauptzweck des vorliegenden Berichts sei, den bedeutsamen Anteil der anomalen Mischkristalle an den Erscheinungsformen der „Verunreinigungen“ aufzuzeigen. Zwar mangelt es neuerdings dem Analytiker nicht an mehr oder weniger erfolgreichen Versuchen einer Klassifizierung von Verunreinigungsmöglichkeiten; doch entbehrten solche meist immer noch weitgehend der Berücksichtigung kristallographischer Gesichtspunkte, um bis zur völligen Deutung der Erscheinung durchstoßen zu können. Dem gleichen Mangel begegneten wir auf dem Arbeitsgebiete der „Adsorption“ (Teil II). Es ist da insbesondere an die für die quantitative Gewichtsanalyse so unangenehmen Erscheinungen des „Mitreißens“, der „Mitfällung“ von Elementen zu denken, die unter den Bedingungen des Versuchs

nicht gefällt werden, wenn der eigentlich zu fällende und zu bestimmende Bestandteil nicht anwesend ist.

Die anomalen Mischkristalle sind so für den Chemiker ein besonderer Typus von „verunreinigten“ Kristallisationsprodukten, und zwar, mit den echten Mischkristallen zusammenfaßbar, ein gesetzmäßiger, d. h. kristallographisch gelenkter gegenüber allen übrigen Typen einer völlig regellosen und damit im Grunde nicht vorhersagbaren Einlagerung. Scheinbar unübersehbar wird die Fülle der Erscheinungen dabei für ihn — das muß in aller Deutlichkeit scharf herausgehoben werden — auf Grund des Toleranzprinzips der Kristallchemie, das für die Bildung orientierter Verwachsungen mitbestimmend ist. Dies bringt die bisherige Unsicherheit in die Vorhersagen, die verschwimmenden Grenzen der Klassifikationen.

Bei der Fällung kommen hier wegen der Aggregatbildung, der „Häufung“ von Kristallen oder Keimen, noch die Oberflächenadsorption an diesen kolloiden Partikeln wie auch Vorgänge der Austauschadsorption und des Einschließens auf Grund von sekundären Umkristallisationen der primären Fällungen hinzu.

Auch unter chemischen Gesichtspunkten ist die auf Grund der adsorptiven Keimwirkung erzielte Stabilisierung von Phasen beim Einbau in einen Wirtkristall, die unter den Arbeitsbedingungen für sich nicht stabil sind, von Interesse. Der Vollständigkeit halber sei dieser in Beispielen schon früher besprochenen Erscheinung hier noch einmal kurz gedacht. Auch rein chemische Folgeerscheinungen lernten wir dabei kennen. Leicht lösliche Hydrate, wenig beständige Komplexverbindungen können in der Hinsicht analytische Überraschungen bringen.

Es soll noch auf die Ergebnisse chemischer Arbeiten hingewiesen werden, die unter diesen Gesichtspunkten zu Fragen anomaler Mischkristallbildung, bewußt oder unbewußt, Stellung nahmen. Wir leiten dabei bereits über zu kristalchemischen Betrachtungen. Allerdings waren die Versuchsbedingungen meist nicht derartige, die uns interessierenden Faktoren in ihrem Verhältnis und ihrem Einfluß deutlich erkennen zu lassen, da es meist mehr auf das Endprodukt hinsichtlich seines Chemismus (Statik), denn auf die Genese (Dynamik) ankam.

Noch G. F. HÜTTIG und E. MENZEL (178) kamen zu wenig abschließenden Folgerungen bei einer Reihe von Fällungsversuchen, und es erschien ihnen angesichts der überall vorhandenen Übergänge „eine generelle Typisierung der Erscheinungen ohne weitgehende Mitberücksichtigung individueller chemischer Momente nicht möglich“! U. a. erschien ihnen für das Mitreißen von Ag^+ durch Alkalihalogenide — maximal bei den Na-Salzen — Mischkristallbildung verantwortlich.

Die Untersuchungen im System $\text{PbS}—\text{NaBr}$ — es sei an Teil II, S. 408 erinnert — ergaben für die geschmolzenen Komponenten keine „praktische“ Mischfähigkeit; doch wurden im PbS Na -Gehalte bis zu 0,012 %, bezogen auf das Gewicht des untersuchten PbS , angegeben. Fällung von PbS in NaBr -haltiger Lösung lieferte ziemlich hohe Bromgehalte, die nicht auf NaBr zu verrechnen waren und durch ein komplexes Bleisalz Pb_2SBr_2 erklärt werden sollten. Daß die Bedingungen der Fällung nicht zu Gleichgewichten führen, wurde erkannt; ebenso, daß längeres Lagern unter Mutterlauge, offenbar auf Grund von Umkristallisationen andere Verhältnisse schafft und u. U. Anreicherung des Fremdstoffs bringt.

1927 hatten W. BÖTTGER und K. DRUSCHKE (33) Mitteilungen über Beispiele „induzierter Fällungen“ gemacht. Es waren dies das Mitausfällen von FeS mit CuS in saurer und neutraler Lösung, von Zink mit CuS , schließlich „Mischsulfid“-fällungen im System CdS/HgS , aus denen das Herauslösen von CdS durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nur unvollständig gelingt. Röntgenographische Untersuchungen der letztgenannten Mischsulfide (RINNE-HENTSCHEL) ergaben keine Linien eines neuen Stoffes. Offenbar beeinflußt von RINNE und unter Hinweis auf die Anschauungen von MÜGGE und GRIMM wurde daher hier an feinste regelmäßige Verwachsungen der beiden nicht isomorphen Komponenten „in statu nascendi“ gedacht; das Ausmaß der Verwachsung sei um so stärker, je feiner der Dispersitätsgrad, d. h. je größer die Oberfläche im Verhältnis zur Menge. Unter Berufung auf die bekannte regelmäßige Verwachsung von Kupferkies und Zinkblende wurde ein analoger Vorgang auch für das System $\text{ZnS}—\text{CuS}$ für wahrscheinlich erklärt, für $\text{FeS}—\text{CuS}$ mangels genügender Erfahrung offengelassen. Etwas später kam W. AHRENS (2) zu dem experimentell nicht sicher fundierten Schluß, daß Mischkristallbildung hier die verantwortliche Ursache der Störungen sei; er zog aus den Versuchen den Schluß, daß der Mischkristall HgS/CdS der beständige Körper sowohl gegenüber dem mechanischen Gemisch von rotem wie von schwarzem HgS mit CdS sei. I. M. KOLTHOFF und Mitarbeiter (vgl. 210, 260) fassen den Ablauf etwas anders auf.

Zu dem Nachweis einer „postprecipitation“ des ZnS durch HgS unter gewissen Bedingungen, unter denen sich das letztere in der Form des Metazinnabarits abscheidet, gesellte sich der, daß das Zink aus dem Mischniederschlag mit 3 n HCl nicht vollständig ausgewaschen werden kann. Dies konnte durch eine gewisse oberflächliche Mischkristallbildung gedeutet werden. Man soll primär Adsorption von ZnS , dann Fällung annehmen. Denn Substanzen, die adsorbiertes H_2S verdrängen, oder Ionen, die mit ZnS als „Gegenionen“ in der Adsorptionsschicht konkurrieren, hemmen diese Fällung. Röntgenometrische Untersuchungen ergaben den Beweis für die Richtigkeit

der obigen Annahme. Zugleich liegt in dem ZnS-Gehalt ein gewisser stabilisierender Faktor für die reguläre HgS-Modifikation. Die Mischkristallbildung erfolgt mit dem Altern des Niederschlages immer schwieriger, indem die induzierende Wirkung des primären Niederschlages abnimmt, was von den Genannten nur z. T. auf die Agglomeration der Partikel, z. T. aber auf die Umwandlung in die rote Modifikation zurückgeführt wird.

Der Mangel geeigneter kristallchemischer Grundlagen ließ auch die Diskussion zwischen F. FEIGL und O. RUFF trotz zahlreicher beiderseitig sorgfältiger experimenteller Belege verhältnismäßig unfruchtbar bleiben. Auch hier ging es um „induzierte“ Fällung bei Schwermetallsulfiden. Als Beispiele seien nur genannt die Systeme ZnS—MnS, HgS—MnS. FEIGL (101) erkannte richtig das Unzureichende rein ionentheoretischer Gesichtspunkte und versuchte, den Tatsachen Rechnung zu tragen durch die Hypothese von der Bildung von Polymer-sulfiden, die durch eine Nebenvalenzbetätigung der S-Atome der Einzelmoleküle bewirkt werde. Wir billigen heute diesen Standpunkt nicht, ebensowenig aber einen großen Teil der gegen FEIGL gerichteten Angriffe von RUFF und HIRSCH (318). In dem Bestreben, dem Massenwirkungsgesetz zur ungeschmälernten Gültigkeit zu verhelfen, griffen diese beiden Forscher zu der Theorie topochemischer Reaktionen nicht unähnlich Gedanken von KOLTHOFF. Die induzierten Fällungen sollten danach ihre Entstehung wesentlich Veränderungen des primär gefällten Sulfids verdanken, etwa durch Anlagerung oder Adsorption von H₂S oder durch Bildung von einer undurchlässigen Hülle aus dem primären Sulfid mit dem kleineren Löslichkeitsprodukt um das sekundäre mit dem größeren Löslichkeitsprodukt. Schon FEIGL konnte mit Recht einwenden, daß die unleugbare Selektivität des Vorgangs durch diese Theorie in keiner Weise erklärt sei, und darauf hinweisen, daß RUFF und HIRSCH selbst die Theorie für einige Fälle nicht zulässig erklärten und für diese eine andere in Aussicht stellten. Allerdings war von RUFF und HIRSCH, wenn auch wenig herausgehoben und daher vielleicht unbeachtet, für das System ZnS—MnS auf die ähnliche Kristallform und die ähnlichen Gitterparameter als Gründe für eine „besonders gute Verbindung“ der ZnS-Deckschicht mit der MnS-Unterlage aufmerksam gemacht worden. Dann bleibt aber völlig unverständlich, wie an anderer Stelle derselben Abhandlung abgelehnt wurde, mit Mischkristallbildung und dergleichen irgendwie die Besonderheit der Fällungen in diesem System erklären zu können. Durch röntgenographische Untersuchungen von H. SCHNAASE (335) ist nun wohl endgültig der Tatbestand dahin klargestellt, daß in den Systemen ZnS—MnS und CdS—MnS Mischkristalle existieren, ungefähr auch, in welchen Bereichen und von welchem Gittertyp. Der Subsumierung dieser induzierten Fällungen unter HAHNS Fällungssatz

steht damit nichts im Wege. — Später wurde für andere ähnliche Fällungsprozesse der Mischkristallbildung eine größere Mitwirkung zugeschrieben. An bemerkenswerten Einzelheiten seien aus der Abhandlung IV von O. RUFF und E. ASCHER die folgenden festgehalten. Im System $\text{BaSO}_4\text{—PbSO}_4$ wird bei niederen Konzentrationen, auch unterhalb des Löslichkeitsprodukts des Bleisalzes, sämtliches Blei bei der Fällung von BaSO_4 mitgerissen; mit BaSO_4 nicht isomorphe Sulfate werden dagegen nicht mitgerissen. Das anfängliche Mitreißen bei geringer kristallographischer Ähnlichkeit wie in den Fällen $\text{BaSO}_4\text{—Ag}_2\text{SO}_4$ und $\text{PbCrO}_4\text{—PbSO}_4$ auf die Bildung instabiler Mischkristalle zurückzuführen, erscheint nur als unbequemer Ausweg und entspricht etwa den späteren Formulierungen von C. W. BUNN (Teil II und S. 260). Hier hat das Prinzip der anomalen Mischkristallbildung in seine Rechte einzutreten.

O. RUFF aber hatte dann doch geglaubt, als Ergebnis seiner gesamten Untersuchungen feststellen zu müssen, dabei anscheinend BALAREWS Anschauungen zuneigend, daß außer den kristallchemischen Ursachen für eine Mitfällung von Fremdstoffen im Sinne des HAHN'schen Fällungssatzes dem Löslichkeitsprodukt eine große Bedeutung zukomme. Es ist nachgewiesen, daß zwischen den räumlichen Verhältnissen eines Ionengitters und seiner Löslichkeit Beziehungen bestehen. Z. B. fand V. M. GOLDSCHMIDT, daß alle Verbindungen, die mit einer starken Verminderung des Ionenvolumens entstanden sind, im Wasser schwer löslich sind, also ein kleines Löslichkeitsprodukt besitzen. Demnach stehen nach RUFF Löslichkeitsprodukt und räumliche Ähnlichkeit in Verbindung miteinander „durch die Forderung nach einem ähnlichen Kontraktionszustand“. „Von allen Möglichkeiten des Zusammenbaues verschiedener Moleküle am Niederschlag werden diejenigen bevorzugt, bei denen die Komponenten ein gemeinsames Ion, einen gleichartigen Kontraktionszustand und ähnliche räumliche Verhältnisse besitzen.“

Indem die genannten Umstände auch für die Affinitätsverhältnisse zwischen den Molekülarten maßgebend sind, entwickelte O. RUFF dementsprechend eine mehr chemische Theorie der Erscheinungen aus Affinitätsbetrachtungen, die uns deshalb nicht befriedigt, weil sie nach verheißungsvollen Ansätzen wiederum Chemie und Kristallchemie unnötig trennt und voneinander absetzt. Voraussetzung für die Bildung gemischter kristalliner Niederschläge ist danach ein nur kleiner Unterschied der Affinitäten der gleichen und der ungleichen Molekülarten untereinander und zueinander und ein ebensolcher der Löslichkeitsprodukte. Es wird herbeigeführt durch eine Ähnlichkeit der räumlichen Verhältnisse und Löslichkeitsprodukte, durch Ionen-gemeinschaft und unter Umständen auch durch Mängel der Ordnung. Größere Unterschiede von Affinität und Löslichkeitsprodukt, Ver-

schiedenheit der die Moleküle bildenden Ionen und ausreichende Zeit für die Ordnung im Kristall fördern die Bildung reiner Kristalle und erleichtern die fraktionierte Fällung. Neben der Bedeutung der Affinitätsverhältnisse muß natürlich auch von RUFF die Qualität der Gleichgewichtseinstellung besonders hervorgehoben werden. Unvollkommenheit der Gleichgewichtseinstellung führt zum Einbau von Fremdstoffen, die bei langsamerem Arbeiten durch Ionenaustausch oder Rückdiffusion in die Lösung wieder verschwunden wären. Auch veranlaßt mangelnde Gleichgewichtseinstellung Unordnung im Aufbau des Kristallgitters, die leichter zur Bildung von Hohlräumen und von kapillarem Aufsaugen von Lösungen führen kann.

Eine eingehende Behandlung erfuhr bekanntlich im chemischen Schrifttum die Fällung von Bariumsulfat. Zahlreiche Möglichkeiten sind erörtert, um einerseits das wechselnde, nicht stöchiometrische Ergebnis von Analysen der Fällungen aus den verschiedensten Arbeitsbedingungen, andererseits die wechselnden Verunreinigungen ursächlich zu klären. Mitfällung auf Grund adsorptiver Vorgänge hat dabei immer die Hauptrolle gespielt. Von diesen verschiedenen Möglichkeiten, wie sie, ins Allgemeine dann erweitert, D. BALAREW in (11) zusammenfassend bespricht, z. B. Mitfällen komplexer Fremdsulfate, von Salzen komplexer Bariumschwefelsäure, Einschlüsse usw., gehören, abgesehen von Mischkristallen, wohl sämtliche in unsere Gruppen (3) bis (5) der Einteilung auf S. 296. Naturgemäß spielen die jeweilige Oberfläche, der Dispersitätsgrad der Fällung eine vordringliche Rolle. Je stärker in Abhängigkeit von der Konzentration der zusammengefügteten Komponenten der Fällung die Häufungsgeschwindigkeit gegenüber der Ordnungsgeschwindigkeit (HABER), um so mehr Gelegenheit ist zum Einschließen aller solcher Produkte. Vgl. auch über sekundäre Reinigungsprozesse und adsorptive Veränderungen hierbei in Teil II, S. 384. Derartige Abhängigkeiten der Inhomogenität eines chemischen Niederschlags behandelte BALAREW kurz vor allem in (12); es ergaben sich elf verschiedene Abteilungen.

Die Erkennung des Typus einer Verunreinigung kann, wie an einem sehr lehrreichen Beispiel S. 293 gezeigt werden konnte, dem Chemiker durch physikalische Untersuchungen erleichtert werden. Ist erst die Ursache erkannt, kann auch der Weg zur Behebung der Störung gewiesen werden. Beim Pentaerythrit (vgl. unten) war wiederum die Aufklärung auf anderem, rein chemischem Wege spät erfolgt und so eine Reindarstellung ermöglicht. Hier sei noch auf die chromatographische Adsorptionsmethode nach TSWETT (1906) hingewiesen, eine empfindliche zum Nachweis, zur Bestimmung und Isolierung von organischen Verbindungen erdachte Methode. In der ersten zusammenfassenden Darstellung derselben (430) findet man sinngemäß unter den Anwendungen auch die Wege zu einer Homo-

genitätsprüfung von Substanzen und zu einer Reinigung durch derartige Spuren bestimmter charakteristischer Verunreinigungen gewiesen: es ist für uns recht interessant, hier gerade die S. 293 durch ihre Beziehungen für uns wichtig gewordenen Verbindungen Anthracen, Chrysen, Naphtalin herausgestellt zu finden.

Bei der Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen an der Kathode abgeschiedene Niederschläge enthalten bekanntlich oft Verunreinigungen aus der Lösung, seien es Halogenidverbindungen, seien es Oxyde, Hydroxyde usw. Wahrscheinlich sind solche durchaus nicht nur an den Korngrenzen, analog der TAMMANNschen Zwischensubstanz bei den aus Schmelzfluß erstarrten metallischen Massen, vorhanden. So will M. SCHLÖTTER mit Mitarbeitern (331 a) mit Hilfe metallographischer und röntgenographischer Untersuchungen nachgewiesen haben, daß z. B. bei Silber und ebenso bei Kupfer Jodid im Metall „unter Aufweitung des Gitters gelöst“ sei, während ein restlicher Anteil „als freie Schwermetallverbindung im Metall dispergiert“ sein soll. Es scheint auch dieses Ergebnis einzig im Sinne einer anomalen Mischkristallbildung deutbar. Über gewisse Analoga dieser „Einschlüsse“ in der Natur berichteten wir bereits früher (II, 148); man vergleiche hierüber im Abschnitt über Geochemie.

Von besonders weittragender Bedeutung muß das Bauprinzip der anomalen Mischkristalle offenbar sein für das Gebiet der organischen Verbindungen; hat man es doch hier zu tun mit der serienweisen Verwandtschaft großer Stoffgruppen, deren Moleküle in immer wiederkehrender Wiederholung durch Zusammenfügung einiger weniger Baueinheiten entstehen, wobei vielfach gewisse bleibende Konfigurations- und Raumerfüllungstypen der Molekülteile vorhanden sind. Die früheren kristallgenetischen Betrachtungen erwiesen so klar die mannigfaltigen Möglichkeiten einer Induzierung wachsender organischer Kristalle durch gleichfalls organische Lösungsgenossen und des Einbaus in die Wirtkristalle, daß es an dieser Stelle genügt, wenige praktische Beispiele, die sich aber beliebig vermehren ließen, vorzuführen.

Die Untersuchungen zur Kristalltrachtfrage haben wohl gleichfalls deutlich gezeigt, daß ursächlich damit die allgemein verbreitete Erscheinung verknüpft ist, daß organische Kristallarten eine starke Tracht- und Habitusabhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen, und zwar außer der Temperatur vor allem von der Art des verwendeten Lösungsmittels, zeigen. Dabei ist die Tracht oft so abweichend, daß ohne nähere Untersuchung nicht einmal die Identität derselben ohne weiteres feststellbar ist. Das Lösungsmittel kann ebenso oft den sehr wirksamen Lösungsgenossen spielen. Als

Beispiel sei kurz auf die Phtalsäure verwiesen, die wegen dieser Eigenschaft von W. MUTHMANN und W. RAMSAY (265) geradezu mit dem Kalkspat verglichen wurde.

Meist wird dabei der Lösungsgenosse wohl in geringen oder geringsten Mengen in die wachsenden Kristalle eingehen. Ein eindeutiger Beweis dafür ist wohl selten erbracht und nach allem Mitgeteilten auch ungemein schwierig. Exakte Grundlagen können da aber auch systematische kristallographische, kristallgenetische wie -strukturelle, schaffen; auf die Bedeutung künstlicher Anfärbeversuche nach Art der von P. GAUBERT bei der Phtalsäure eingeleiteten sei in dieser Hinsicht verwiesen.

Häufig wird es sich fraglos um mit dem Fabrikationsgang des Produkts irgendwie zusammenhängende, einmal gleiche, ein anderes Mal vielleicht auch verschiedenartige, hartnäckig anhaftende Verunreinigungen handeln, die dann der eigentliche und wahre „Lösungsgenosse“ sind, und die in die wachsenden Kristalle eingebaut werden. Die trachtbeeinflussende Wirkung dieses Stoffes mag dabei auch erst durch Wechselwirkung mit einem der angewendeten verschiedenartigen Lösungsmittel hervorgerufen sein. Schon vor langen Jahren sind von J. STRÜVER (366) derartige Erscheinungen an Santoninderivaten beschrieben worden. Parasantoninsäure z. B. auch Metasantoninsäure u. a. hatte STRÜVER in zwei auf verschiedene Weise gewonnenen Trachten vor sich. Beide, im gleichen Äther gelöst und wieder verdunstet, ergaben immer wieder den konstanten Unterschied der Tracht. STRÜVERS Einwände gegen die Möglichkeit verursachender Verunreinigungen kann man heute nicht mehr billigen.

Die abweichenden Eigenschaften der von Verschiedenen synthetisch dargestellten Produkte der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}$ scheinen einzig die Kristalltracht (aus verschiedenen Lösungsmitteln!) und der Schmelzpunkt: optische und röntgenographische Daten zeigten keine Unterschiede. Höchstwahrscheinlich sind sie daher auch nach J. D. BERNAL und Miss D. CROWFOOT (18) sämtlich identisch, und nur eingelagerte Verunreinigungen, wenn auch in minimaler Menge, sind Ursache der angezeigten geringen Unterschiede.

Ein lehrreiches Beispiel stellt der Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4 = C(CH_2OH)_4$ dar. Hinsichtlich seiner Kristallographie war bisher keine Einigkeit zu erzielen (vgl. etwa 246). Nachdem bekannt geworden ist, daß ihm ein anderes, konstitutionell von ihm leicht ableitbares Produkt, der sog. Dipentaerythrit, hartnäckig anhaftet, von dem er vollständig erst durch Vakuumsublimation befreit werden kann, dürften auch hier alle Schwierigkeiten auf die gleiche Weise sehr einfach aufgeklärt werden. Eigene Beobachtungen zeigten, daß selbst schon die gewöhnliche, wiederholte Reinigung durch Umkristallisation zur

Zurückdrängung der zahlreichen morphologischen Störungen führt ¹⁾, deren zu weit gehende Berücksichtigung und damit öfters verbundene falsche Deutung soviel zur Uneinigkeit über die wahre Symmetrie dieser merkwürdigen Kristallart beitrugen ²⁾. Es sind dies unvollkommene oder besonders durch den Abscheidungsort im Kristallisiergefäß bedingte Habitusverzerrungen, Ätzfiguren, Piezo- und falsche Pyroelektrizität, komplizierte Verzwillingung, optische Anomalien (341). L. EBERT (89) teilte mit, daß die sublimierten gereinigten Kristalle sehr dünne quadratische Blättchen darstellen, die sich einwandfrei optisch einachsigt verhielten und sie als basische Täfelchen auswiesen. Es würde sich dann doch die von mir sogleich angegebene Symmetrieklasse (341) (vgl. auch A. SCHLEEDE u. Gen. (329)), mit der die Röntgenogramme nie in Widerspruch standen, als die wahre ergeben. In dem gewöhnlich erhältlichen Material wäre dann der Dipentaerythrit als ein Äther-Anhydrid von zwei Molekülen Pentaerythrit ($C_{10}H_{22}O_7 = (CH_2OH)_3C \cdot CH_2 \cdot O \cdot H_2C \cdot C(CH_2OH)_3$, bis rund 10 % nachweislich im Rohprodukt enthalten, wahrscheinlich molekular, ? fadenartig eingebaut zu denken. Näheres kann auch hier erst nach genauerer Kenntnis beider Strukturen ausgesagt werden.

Dies Ergebnis ist um so erfreulicher, als die Unstimmigkeiten, die durch den Nachweis eines Dipolmoments für das symmetrisch gebaute Molekül des Pentaerythrits vom C_{4h} -Typ, nachdem für den kristallisierten Zustand das WEISSENBERGSche Pyramidenmodell abgelehnt schien, neu hereinzukommen drohten (90), durch weitere Arbeiten behoben sind. Danach können infolge freier Drehbarkeit innerhalb des Moleküls auch solche symmetrischen Moleküle noch ein Dipolmoment zeigen (193) ³⁾.

Ebenso scheint nach Untersuchungen von P. GAUBERT (122) Phthal säure durch eingelagerten Alkohol in der Tracht ihrer Kristalle verändert zu werden. Es ist bemerkenswert, daß die so induzierte Flächenart {210} durch Zusatz von Methylenblau wieder zurückgedrängt wird. Offenbar enthalten vor allem die Anwachspyramiden der genannten Fläche den Alkohol; denn im zweiten Falle ist ein viel geringerer Gehalt der Kristalle an Alkohol analytisch nachzuweisen. (Mutterlaugeneinschlüsse als Träger dieses auffälligen Gehalts sollen wegen mangelnder Proportionalität der Konzentrationen in der Mutterlauge und in den Kristallen nicht in Frage kommen).

¹⁾ Selbst in dem vom richtigen Schmelzpunkt 260° C noch genügend entfernten Schmelzpunktsintervall von 249—252° meiner Präparate (89).

²⁾ Unter Berücksichtigung aller in vielen Kristallisationsgängen beobachteten Einzelercheinungen könnte man, einmal übertrieben ausgedrückt, schließlich nachweisen, daß NaCl triklin sei. Nur die richtige Trennung von Zufälligem und Wesentlichem führt zur Erkenntnis!

³⁾ Vgl. auch A. EUCKEN und L. MEYER (Phys. Zs. **30**, 397; 1929).

Bei dem monoklinen, doch pseudorhombischen Sulfonal ($\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$) konnte ich einmal (339) verstärkte Störungen in den Flächenwinkeln an denjenigen Kristallen feststellen, die nicht aus Wasser, sondern aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert waren, und dann um so mehr, je größer deren Molekül. Dadurch schien dann die Angleichung korrespondierender Winkel begünstigt und die Annäherung an rhombische Symmetrie erhöht. An die entsprechende Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen als Ursache der Erscheinung zu denken, lag nahe.

Auch W. EISSNER (95) mußte an Kristallen von Hexabrombutylen (Diacetylenhexabromid) $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CHBr}_2$ weit über die Fehlergrenzen hinausgehende, reale Abweichungen der Flächenwinkel untereinander feststellen. Da sie durch nichts weiter erklärbar schienen, wurde die Ursache in Verunreinigungen, trotz größter Sorgfalt beim Herstellen und mehrfachen Umkristallisierens, gesucht. Lösungsmittel waren Chloroform und Benzin; eine Zuordnung und eine Beziehungsetzung der offenbar nicht ganz unsystematischen Abweichungen lag nicht im Ziel der Untersuchung.

Es sollten in besonderen Versuchsreihen derartige morphologische Störungen systematisch verfolgt werden. Hierzu eignen sich Substanzen mit verhältnismäßig noch kleinem Molekül, bei denen vor allem die Struktur schon bekannt ist, insbesondere wenigstens hinsichtlich der Lage der Benzolringebenen oder der Richtung aliphatischer Ketten, und die dann in Beziehung zu setzen sind zu der bekannten Feinstruktur der Moleküle der Lösungsmittel und ihrer Gitter.

Auch die Verhältnisse bei der Acetylsalicylsäure (Aspirin) $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ sind entsprechend auffällig und regen dazu an, in ähnlicher Begründung die Deutung der Erscheinungen zu geben. Einmal ist auch hier ein Habitus- und Trachtwechsel mit Änderung des Lösungsmittels festgestellt, der sich zwischen dünn basistafligen und gestreckt prismatischen Formen bewegt (410). Außerhalb der Fehlergrenzen der Methodeliegende Unterschiede in den Zelldimensionen je nach Art der Herstellung ermittelten S. KOZU und K. TAKANÉ (215): dabei kamen diese bisher zu der nicht aufgeklärten Zahl für $n=15$ für die Zelle, was zu Lasten des spezifischen Gewichts oder des Molekularvolumens gehen kann. (Einsetzen von $n=16$ führt sowohl für die erstere unter Annahme eines richtigen Wertes für das zweite als auch im umgekehrten Fall zu viel zu hohen Abweichungen von den empirisch ermittelten Zahlen!)

Am Chlorhydrat des Ammonium-o-aminbenzoat $\begin{array}{c} \text{COO} \cdot \text{NH}_4 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array}$ fand O. GRÜTTER (144) zwei Habitus, zwar nicht sehr

stark unterschieden, aber doch durch Braunfärbung des einen als unterschiedlich im Reinheitsgrad kenntlich. Die gemessenen Winkel waren hier übereinstimmend, eine wichtige Fläche (011) durch Vizationalen stark gestreift. Der reinere Typus zeigt einen „an die Sanduhrstruktur der Augite erinnernden Aufbau“; da weitere Angaben fehlen, ist dies wohl nur so zu deuten, daß ein auch hier noch bewerkstelligter Einbau einer Verunreinigung mehr selektiv nach Art anomaler Mischkristalle, im anderen Falle mehr allgemein adsorptiv erfolgt ist (vgl. Kapitel A 7).

Wenn derartige Einlagerungen bei sehr kompliziert zusammengesetzten organischen Stoffen vorkommen, so können sie für den Chemiker große Schwierigkeiten hinsichtlich der Konstitutionsaufklärung oder auch nur der Identifizierung von Stoffen mit sich bringen, zumal insbesondere nahe verwandte Stoffe (durch Isomerie oder Polymerie verbunden) sich erklärlicher Weise beimischen werden. Auch die Unterscheidung gegenüber einer echten Mischkristallbildung mag dann oft undurchführbar sein. Gelegentlich kristallographischer Untersuchungen auf dem Gebiete der Hormonchemie konnte A. NEUHAUS (269) kürzlich wieder darauf hinweisen. Übrigens war dort in einem Fall auch die Möglichkeit gegeben, daß ein Lösungsmittel (Petroläther gegenüber Alkohol) wegen seiner andersartigen Eigenschaften — auch ein verschiedener Habitus des auskristallisierten Produkts war vorhanden — bereits so veränderte Adsorptionskräfte bedingte, daß es selbst in „feinster submikroskopischer Verteilung“ im Mischkörper eingeschlossen wurde, wodurch sich die etwas abweichenden Eigenschaften des unreinen Produktes erklären könnten.

In neuester Zeit hat insbesondere C. WEYGAND (419) in erfreulicher Weise begonnen, die kristallmorphologische Analyse in den Dienst des Studiums organischer Verbindungen zu stellen. Bei den Studien über die Beeinflussung der Kristallisation, sonderlich der Beziehungen polymorpher Modifikationen, isomerer Substanzen u. dgl. dürfte man aus der Berücksichtigung anomaler Mischkristallbildung und ihrer dynamischen Grundlagen in diesem Sinne Nutzen ziehen können.

Der bisher besprochene Bereich der analytischen Chemie war das Gebiet der nassen Fällungen, der Kristallisationserscheinungen aus Lösungen bei niederen p-T-Bedingungen. Entsprechende Erscheinungen aus unter höheren p-T-Bedingungen stehenden Systemen, nassen wie „trockenen“, würden vornehmlich aus dem Bereich der Mineralchemie von Interesse sein.

Das Thema der „Verunreinigung“ — natürlich konnte es nicht ohne Einbeziehung kristallchemischer Gesichtspunkte behandelt werden — umfaßt wesentlich nur das Gebiet geringer Mengen Fremdstoff. Unsere anomalen Mischkristalle greifen aber auch darüber hinaus und weisen dann auf neue Lösungen, die in besonderem Ausmaß wieder

erst auf dem Gebiete der Mineralchemie Bedeutung gewinnen, für das allgemeine Problem der „Kristalle unstöchiometrischer Zusammensetzung“.

Der Bereich der anomalen Mischkristalle setzt dort ein, wo alle in (I) erörterten Möglichkeiten echter Mischkristallbildung, die die moderne Kristallchemie aufzeigte, ein Verständnis nicht mehr eröffnen.

Überraschungen gibt es da auf beiden Seiten. Wie manche ganz unerwartete Mischkristallbildung sich gelegentlich offenbart, zeigte das Beispiel der Spinelle mit Tonerdeüberschuß. Umgekehrt scheint man für manche wieder formelmäßig ganz einfache Fälle umlernen zu müssen ¹⁾. Wir wollen uns darauf beschränken, solches auf engerem mineralchemischem Gebiete aufzuzeigen (S. 418).

Nur eine mehr grundsätzliche Frage, da sie auch künstliche Kristallarten und ihre Beziehungen betrifft, sei an dieser Stelle erörtert.

Anomale Mischkristalle zeigen nach allem gesetzmäßige Einlagerung bei „nicht vorliegender Isomorphie“ der Komponenten, bei Auskristallisation aus gemischten Lösungen dabei ein so „mischkristallartiges“ Verhalten, daß auch der Chemiker sie bei sorgfältigem Studium von den bisher mit ihnen zusammengestellten „inneren Adsorptionssystemen“ abtrennte (O. HAHN (151, II 42)). Auch wir betonten immer, daß Grenzen nicht leicht zu ziehen sind, billigen aber nicht, nun zu sagen, daß möglicherweise „die Verschiedenheiten vielleicht nur quantitativer und nicht prinzipieller Art sind“.

Praktisch, d. h. vom Standpunkt des experimentierenden Chemikers sollen beide so unterschieden werden ²⁾:

1. Bei anomalen Mischungen ist der Verteilungsfaktor Gast- zu Wirkkomponente auch unter verschiedenen Fällungsbedingungen bemerkenswert konstant; anderenfalls sollen innere Adsorptionen vorliegen.

2. Bei ihnen ist die Gastkomponente „in der ganzen Masse des Kristalls“, soll wohl heißen homogen verteilt; bei der anderen Gruppe ist sie, wenn auch angeblich nicht einmal immer, unregelmäßig verteilt, wolkig, fleckig, überall dort, wo „durch besondere Wachstumsbedingungen Gelegenheit zur adsorptiven Anlagerung“ gegeben sei.

3. Durch Umkristallisieren läßt sich die Gastkomponente nicht entfernen. Ebenso wenig ist eine Verdrängung durch andere leicht

¹⁾ Vielleicht hält es beispielsweise J. EHLERS (II, 34) wegen des beobachteten schönen Sanduhrbaues (S. 209!) mit krummlinig verlaufenden Gratbahnen an den „Mischkristallen“ von HgBr_2 und HgJ_2 für einer besonderen Untersuchung wert, ob es sich nicht um anomale Mischkristalle handle.

²⁾ A. SMEKAL (350) hielt vom physikalischen Standpunkt aus die Gründe der Unterscheidung nicht für genügend beweiskräftig; O. HAHN billigt diese Einstellung dem Physiker sogar zu. Dies sollte nicht möglich sein. Es ist immer der gleiche Punkt, wo der Kristallograph die höhere Synthese liefern muß.

adsorbierbare Ionen möglich. Bei inneren Adsorptionssystemen geschieht dies jederzeit leicht.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Zu 1.: Dies stimmt mit zahlreichen kristallographischen Befunden, wie sie im Bericht auch enthalten sind, keineswegs überein. In diesem Sinne ist es auch nicht zu billigen, die Salmiakgruppe als sogar „wahrscheinlich“ zu den inneren Adsorptionssystemen gezählt zu sehen. Das trifft sich mit mutmaßlich anderen Fehldeutungen — vgl. unten.

Zu 2.: Dieser plausible Einteilungsgrund könnte uns nur sympathisch sein. Doch in Anbetracht der für eine adsorptive Bindung — eine solche liegt ja doch in beiden Fällen vor — verantwortlichen Kräfte, die nach Qualität und Quantität alle Übergänge zeigen, soll man hier nicht mehr als eine Faustregel erwarten. Die Anwendung des Motivs der Verdrängung ist nicht ohne Bedenken und zuweilen sicher irreführend, was sich nach unseren Darlegungen in dem Erfahrungsmaterial des Kristallographen zum Trachtproblem klar widerspiegelt.

Wir glauben, auf der Grundlage kristallstrukturell unterbauter Dynamik den eindeutigen Weg gezeigt zu haben, auf dem trotz aller Übergänge eine sichere Ordnung und ein Verstehen zu erreichen ist.

Es entbehrt dann aber weiter auch jeder Berechtigung, die anomalen Mischkristalle „vielleicht mit demselben Recht“ zu den isodimorphen Mischkristallen zu stellen, welche Deutung in den ersten Arbeiten der HAHNSchen Schule vor allem eine Rolle gespielt hatte. Die Erkenntnis des Wesens der anomalen Mischungen führt zu der Forderung, den bisher so gern benutzten Begriff einer „Isodimorphie“ oder der „erzwungenen Isodimorphie“ einer vorsichtigen Prüfung in jedem Einzelfall zu unterziehen. Die gleiche Forderung wird uns im Kapitel zur Mineralchemie begegnen. Beispielsweise gilt das so gut für den von O. HAHN studierten Einbau von Pb in $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wie für die in gänzlicher Verkennung kristallographischer Erscheinungen doch wohl irrig zu den inneren Adsorptionssystemen gestellten Fällen der Einlagerung von Pb, z. T. auch Ra oder Po in die Alkalisulfate R_2SO_4 oder von Pb in $(\text{NH}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ihre Radiographien geben die schönsten Musterbeispiele für eine ausgesprochen strukturbedingte selektive Adsorption und ganz prächtigen Sanduhrbau, den man wohl bei einem wahrhaften inneren Adsorptionssystem ganz gewiß nicht verlangen kann. O. RUEFF (II, 136) sprach in ähnlicher Weise von instabilen Mischkristallen in Fällen wie den Systemen BaSO_4 — Ag_2SO_4 und PbCrO_4 — PbSO_4 .

b) Einiges zur Kristallchemie

In neuester Zeit sind viele neue Fälle kristallographischer Verwandtschaft mit Hilfe röntgenographischer Strukturermorschung bekannt gemacht. Als Beispiel seien die Beziehungen von Phosphaten

und Silikaten genannt. Wiewohl die betreffenden Stoffe auch chemische Analogie besitzen, ist doch wegen fehlender oder sehr geringer Mischkristallbildung eine Aussprache über eine zweckmäßige Bezeichnung eines solchen Verwandtschaftsgrades neu angeregt. P. NIGGLI schlug vor (H. STRUNZ (367f.)), „Isomorphie“ (im Sinne von MITSCHERLICH) wieder davon zu trennen und solche Fälle unter dem alten Wort „Isotypie“ zusammenzufassen. Danach wären also z. B. isotyp die folgenden Kristallarten Datolith $(\text{CaOH})\text{BSiO}_4$ und Herderit $(\text{Ca}(\text{F}; \text{OH}))\text{BePO}_4$, Andalusit $\text{Al}_2\text{SiO}_5 = (\text{AlO})\text{AlSiO}_4$ – Libethenit $(\text{CuOH})\text{CuPO}_4$ – Adamin $(\text{ZnOH})\text{ZnAsO}_4$. Eine dritte Übergangsgruppe soll dann Fälle mit dem möglichen Ersatz der Anionkomplexe (früher der im weiteren Sinne auch isomorphen Gebilde mit gekoppeltem Ersatz usw.) nicht im beliebigen, sondern im festen stöchiometrischen Verhältnis enthalten. Ein Beispiel ist der Ardenit.

Dies sind Doppelsalze.

Wir sprechen dann den Satz aus: Isomorphe Kristallarten bilden Mischkristalle. Isotype Kristallarten bilden regelmäßige Verwachsungen und primäre (syngenetische) anomale Mischkristalle.

Von hier aus ergeben sich interessante Beziehungen zu dem Problem von Doppelsalzbildung und -aufbau und der strukturellen Beziehungen zu den Komponenten. Eine Gruppe von Doppelsalzen, vor allem die mit gleichem bzw. isomorphem Anion, zeigt ein Strukturgebäude, in dem die Komponenten mit ihren Einzelbausteinen völlig aufgegangen sind nach Art von Mischkristallen, doch unter Einnahme von Punktlagen je Bausteinsorte nach strengen Raumgruppenbedingungen — Typus Dolomit. Für die überwiegende Zahl von Doppelsalzen mit verschiedenartigem Anion hat sich ein anderes Aufbauprinzip ergeben, ein molekularer Schichtenbau der Komponenten nach einer singulären Strukturebene, wobei aber das Ganze gleichfalls strengen Raumgruppenkriterien genügt, was bei dem einfachen rationalen Verhältnis der Komponenten in der Mischung leicht zu erreichen ist. Zu diesem Typ gehören auch viele basische Salze, jedoch dort nicht mehr, wo, rein chemisch-statisch gesehen, in Atomzahl und Molekularvolumen allzu stark abweichende Komponenten vorliegen; es sei denn, die nicht hydroxydische Komponente besitze, wie bei zahlreichen Silikaten, selbst den gleichen schichtigen Bau infolge zweidimensional-unendlicher Bauzusammenhänge ¹⁾.

¹⁾ Demgegenüber sei nebenbei von „Einlagerungsstrukturen“ zunächst die Apatitfamilie genannt. Hier lassen z. B. die folgenden Zahlenwerte für die Gitterdimensionen der „Reinstruktur“ des synthetischen Produkts $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (nach F. ZAMBONINI und A. FERRARI) und des Pyromorphits erkennen, daß dann beide eine Analogie in den drei Dimensionen besitzen, demnach das Halogenion der Apatitfamilie dispers eingebaut ist:

Als Beispiele seien nur genannt die Einlagerung der brucitartigen Schichten zwischen solche von Olivin in den Strukturen der Humit-Chondroditgruppe, wo sich dann interessante Beziehungen zwischen Verhältniszahl der Komponenten und der Symmetrie des resultierenden Gesamtgerüsts ergeben, ferner die abwechselnden Schichten von Al_2SiO_5 (pseudokubisch, quasiident mit Cyanit) und von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Staurolith, die Strukturbeziehungen innerhalb der Parisitgruppe nach den Ermittlungen von J. OFTEDAL (281).

Die wachstumskinetische Betrachtung solcher Schichtstrukturen — man verwechsle sie nicht mit den „Schichtengittern“ der modernen Kristallchemie — verspricht wieder, allein durch die geänderte Blickrichtung, Fortschritte in der Erkenntnis von komplizierteren Zusammenhängen (342). Man kann sie auffassen als eine molekulare regelmäßige Verwachsung der beteiligten Komponenten mit zweidimensionaler Struktur analogie in der Verwachsungsgleich Schichtenebene. Die Erfahrung, daß bei dieser wachstumsmäßigen Zusammenfügung sogleich feste, von denen der Komponenten abweichende und innerhalb der Toleranzgrenzen gelegene Zwischenwerte für die Gitterabstände resultieren ¹⁾, führt notwendig zur Vorstellung, daß ein solcher für die Stabilität der Mischung notwendiger Dimensionsausgleich in statu nascendi erfolgt.

Die Chemie hat aus dieser Betrachtungsweise, die durchaus mehr als nur formale Bedeutung hat, den folgenden Gewinn: Die chemische Statik stellt fest, daß unter bestimmten physikalisch-chemischen Bedingungen in einem vorgegebenen System sich ein Doppelsalz bildet, d. h. die Komponenten zu bestimmten einfachen Proportionen in einem mit dem isotropen Bildungsmedium in Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper abgeschieden werden. Jetzt ist eine dynamische Begründung zu ersehen und die Kinetik der Phasenbildung weiter zu erfassen. Man kann sagen:

1. Doppelsalzbildung erfolgt, wo die Voraussetzungen einer zweidimensionalen Struktur analogie vorliegen, und sie erfolgt als rhythmische Fällung.

$$\begin{array}{lll} a_o = 9,66 \text{ \AA} & c_o = 7,11 \text{ \AA} & z = 3 (= 3 \text{ Pb}_3(\text{PO}_4)_2) \\ a'_o = 10,03 \text{ \AA} & c'_o = 7,39 \text{ \AA} & z = 2 (= 3 \text{ Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2). \end{array}$$

Nicht anders ist es mit dem K' im Apophyllit. Wir nennen weiter die „basischen Fäden“ von $(\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{OH})_2$ in der Vesuvianstruktur, durch deren Einbau diese sich von der Granatstruktur unterscheidet. In verwandter Weise schließlich sind Beziehungen zwischen Diopsid und den Hornblenden (Tremolit) vorhanden auf Grund der ähnlichen Einlagerung solcher Fäden in der zweitgenannten Struktur, wo es wohl kaum noch Sinn hat, von einer brucitähnlichen Lagerung nach (010) dieser Gruppen zu sprechen. Immerhin zeigt dieser Hinweis auch hier, daß es gewisse Übergänge und ein Verwischen an den Grenzen der Typen gibt.

¹⁾ Zur kristallchemischen Begründung für Schichtengitter mit Zwischenlagerung vgl. W. LOTMAR und W. FEITKNECHT (244).

2. Die Keimanlage besteht notwendig in einem Doppelkeim mit den ausgeglichenen Parameterwerten auf Grund des beiderseits geänderten Kraftfeldes, ganz ähnlich wie für einen Wachstumszwilling ein Zwillingkeim angenommen wird.

Diese Aussage kommt für die Doppelsalzbildung einer Art Vorhersage gleich. Die Bindung der Bildung an bestimmte p-T-Bereiche kann z. T. auch strukturell verstanden und aus dem Gang von Ionenradien, Gitterparametern und Bauteilchenabständen mit den äußeren Parametern gedeutet werden. Andere Faktoren müßten dann nur zu Lasten der Eigenschaften des Bildungsmediums gehen. Umgekehrt ist die Aussage wohl schon eindeutiger: Die Doppelsalzbildung darf nicht auftreten, wo die strukturellen Vorbedingungen nicht erfüllt sind ¹⁾.

Auf das wachstumsgenetische Problem, das mit der Anlage einer solchen singulären Verwachsungsebene und dem Ausbau zu einem danach allein schichtigen Gebilde verbunden ist, wiewohl doch der Kristall mit einer Anzahl verschiedenartiger Flächen nach den drei Dimensionen des Raumes sich vergrößert, kann hier nur hingewiesen werden. Es ist in (342) etwas eingehender gewürdigt. Eine grundsätzliche Lösung kann mit Hilfe der STRANSKISCHEN Ansätze über vollständige und unvollständige Flächen und ihr verschiedenes Verhalten versucht werden.

Ein besonders schönes Demonstrationsbeispiel für dieses Aufbauprinzip, das in (342), wo sich weitere finden, noch nicht gebracht werden konnte, zeigt sich in dem dem Leunasalpeter zugrunde liegenden Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Vergleichen wir zunächst seine Gitterdimensionen (184) mit denen seiner Komponenten.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:	$a'_0 = 5,97 \text{ \AA}$,	$b'_0 = 10,60 \text{ \AA}$,	$c'_0 = 7,76 \text{ \AA}$, $z = 4$ (V_h^{16})
NH_4NO_3 :	$b''_0 = 5,44 \text{ \AA}$,	$a''_0 = 4,93 \text{ \AA}$,	$c''_0 = 5,73 \text{ \AA}$, $z = 2$ (D_{2h}^{13})
(Modifikation IV, stabil zwischen — 18° und + 32° C)			
Doppelsalz:	$a_0 = 11,28 \text{ \AA}$,	$b_0 = 10,18 \text{ \AA}$,	$c_0 = 38,5 \text{ \AA}$, $z = 16$ (C_{2v})

Das pseudotetragonale Netz von (001) des Doppelsalzes ist demnach ein multiples, quasiidenties der untereinander ebenfalls analogen Netze (001) der Einzelsalze. Denkt man sich seine Struktur aufgebaut als rhythmische Schichtung nach den Komponenten mit der Verwachsungsebene (001), die jeweils als eine NH_4 -Simultanebene genommen werden möge, wobei

$$a_s // b_N // a_{D-S},$$

¹⁾ Mitteilenswert erscheint in diesem Zusammenhang das auffällig unterschiedliche Verhalten in der Kontraktion bei der Auflösung von Salzen zu Mischungen, aus denen sich ein Doppelsalz bilden kann oder nicht. Im ersteren Falle zeigt sich eine starke Abweichung von sonst fast additivem Verhalten (F. WEHLING (412)).

so ergibt sich die folgende theoretische Blockbildung in Richtung der c -Achse. Der theoretisch errechnete Wert längs c stimmt, wie man nun sieht, recht gut mit dem experimentell ermittelten überein.

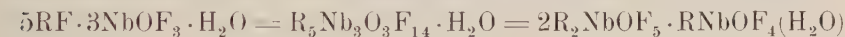
	V	Z	c_0 -Längen
↑	$2a'_0 \ b'_0 \ c'_0$	$8(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,73 Å
	$2a''_0 \ 2b''_0 \ 2c''_0$	$16\text{NH}_4\text{NO}_3$	11,46 Å
	$2a'_0 \ b'_0 \ c'_0$	$8(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,73 Å
↓	$2a''_0 \ 2b''_0 \ 2c''_0$	$16\text{NH}_4\text{NO}_3$	11,46 Å
		$16[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3]$	38,38 Å
			exp.: 38,5 Å

Interessant ist, daß das Doppelsalz kontinuiersmorphologisch pseudohexagonale Anklänge besitzt: mit $\frac{1}{2}a$ ergibt sich ein gut pseudohexagonales Achsenverhältnis; es gibt typische Zwillingsbildung nach (130) (in dieser neuen Indizierung).

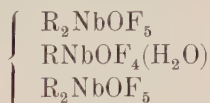
Wie das Schichtenbauprinzip für Doppelsalze dazu verhelfen kann, die Konstitution komplizierter Verbindungen aufzuklären und sinnvoller als bisher in kristallchemische Zusammenhänge einzuordnen, soll hier noch kurz für wenige Fluoroxyverbindungen gezeigt werden (H. SEIFERT (I, 86)).

Das pseudohexagonale Salz $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ beispielsweise gewinnt an Verständnis gegenüber der gänzlich voraussetzungslosen alten Doppelsalzformel $5\text{NaF} \cdot 2\text{ZrF}_4$ durch die neue Zerlegung $2\text{Na}_2\text{ZrF}_6 \cdot \text{NaF}$.

Nicht anders ist es mit dem Salztypus $5\text{RF} \cdot 3\text{ZO}_3\text{F}_{w-2x} \cdot \text{H}_2\text{O}$ für $Z = \text{Nb}$

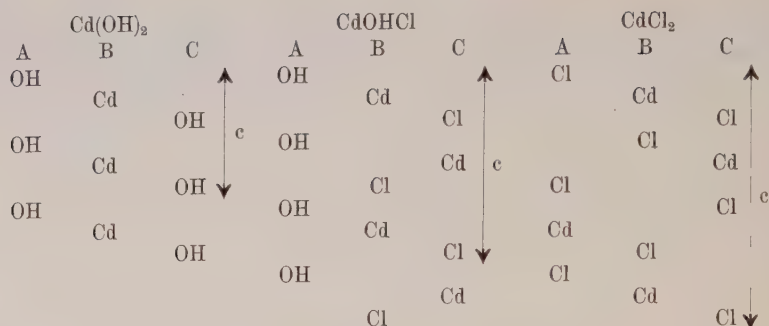


oder



Sollte, wie wahrscheinlich, in dem ersten Beispiel nicht ein schichtartiger Bau, sondern eine Einlagerungsstruktur nach Art der Apatite vorliegen, so wäre auch dann immer noch wenigstens ein Formelbild gewonnen, das ein richtiges konstitutionelles Abbild der Struktur darstellt.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich schließlich auch bei den Schichtengittern basischer Halogenide, deren einfache Komponenten auch schon solche bilden, doch von anderer Koordinatenbesetzung. Während z. B. CdCl_2 quasi einer kubisch dichtesten Packung entspricht und $\text{Cd}(\text{OH})_2$ einer hexagonalen, hat das Doppelsalz $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ einen komplizierter schichtigen Bau nach den Komponenten, wie er nach J. L. HOARD und J. D. GRENKO (169) etwa so aufgezeichnet werden kann:



Ähnlich komplexe Verhältnisse liegen wahrscheinlich vor bei den aus wässriger Lösung zu erhaltenden Kristallen von CdBr_2 nach J. M. BILVOET und W. NIEUWENKAMP (26), im Gegensatz zu dem sublimierten Produkt, das einfache CdCl_2 -Struktur aufweist.

Häufig ergeben sich chemisch-analytisch Abweichungen von der theoretischen Doppelsalzformel gemäß dem Grundgesetz der Proportionen, die außerhalb der Fehlergrenzen der Methoden liegen. Bei Doppelsalzen wie dem Dolomit, wo übrigens derartige Abweichungen verhältnismäßig selten und dann geringfügig sind, kann eine geringe Mischkristallbildung mit den Komponenten angenommen werden. Hier ist eine andere Erklärung notwendig. Eine Abweichung von der einfachen Ganzzahligkeit bedeutet bei Schichtenbau eine solche in seinem einfachen Rhythmus. Sie muß in den Bildungsbedingungen bzw. deren Wechsel gesucht werden.

Vielleicht gibt es einen typischen Gang der Abweichung im Bildungsintervall eines Doppelsalzes in Abhängigkeit von der relativen Konzentration der Komponenten in der Mutterlauge. Vielleicht ist es auch nur eine Frage von Gleichgewichtsstörungen im Bildungsmedium (Übersättigung usw.), seien diese nun auch rhythmisch oder unregelmäßig. Dies einmal eingehender zu erforschen, ist eine dankbare Aufgabe. Es wäre verfrüht, aus den Untersuchungsergebnissen von F. W. J. CLENDINNEN und A. CH. D. RIVETT (70), die von den Behauptungen anderer Bearbeiter z. T. abweichen, Hinweise für die erste Alternative zu sehen.

Die Änderungen im Aufbau können, statisch gesehen, von zweierlei Art sein, die wieder mit der verschiedenartigen Störung im Bildungsraum zusammenhängen müßte. Entweder ist die Periodizität des Rhythmus gestört, sei es, daß — vermutlich selten — die Periode selbst eine Zeitlang geändert ist, sei es, daß statistisch die Schichten, beider oder auch nur immer einer Sorte, eine von der normalen abweichende Dicke im Wachstum erlangen. Es ist aber ebenso denkbar, daß an der gleichen Grenzfläche eines größeren Kristalls nur unvollständig, bereichsweise ein periodischer Wechsel im Absatz

der Komponenten erfolgt, während daneben über gewisse Bereiche hinweg eine der Komponenten, im Überschuß, einfach weiterwächst, so daß statistisch, mosaikblockartig verschieden zusammengesetzte Bereiche nebeneinander liegen und wachsen. Dies mag örtlich und zeitlich wechseln. Das unregelmäßige Wachsen des Doppelsalzes zeitigt so „inselartige Einlagerung“ einer im Überschuß vorhandenen Komponente ¹⁾.

Diese Art von Kristallen hat schon nahe Verwandtschaft mit den anomalen Mischkristallen. Man braucht sich diese Störungen nur in kolloider bis molekularer Größenordnung und in statistischer Verteilung vorzustellen, in Abhängigkeit von den lokal wenig konstanten äußeren Bedingungen, um die Analogie vollkommen zu machen. Das Produkt ist phasentheoretisch homogen und von unstöchiometrischer Zusammensetzung und ist dabei doch kein „Mischkristall“, aber auch keine „Adsorptionsverbindung“! Begreiflicherweise wird man im Mineralreich derartige Zwischenbildungen weitgehend anzutreffen erwarten können. Diese Nutzenanwendung wird im nächsten Abschnitt auch gezogen werden.

Die geschilderten Umstände werden besonders wirksam an denjenigen Wachstumsflächen sein, zumal wenn sie im Sinne STRANSKIS „unvollständige“ sind, die nicht die Schichtenebene selbst darstellen. Abweichungen untereinander im Zusammenhang mit der Kristalltracht kann man sich unschwer vorstellen. Man erinnert sich in diesem Zusammenhang auch eindringlich wieder der von K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS hervorgehobenen Beobachtung jener windschief eingelagerten kleinen Bereiche von Gastkomponenten derart, daß Einlagerungs- und Wachstumsflächen nicht von gleicher Stellung sind. Es sei in diesem Zusammenhang noch angemerkt, daß anscheinend, wenn auch selten, eine derartige schichtige Wechsellagerung auch nach mehreren symmetrisch gleichberechtigten Wachstumsflächen vorkommen kann. In (342) konnte als mutmaßliches Beispiel das Doppelsalz $K_2CrO_4 \cdot HgCl_2$ genannt werden.

In dem gekennzeichneten Sinne wurde z. B. schon in (342) behauptet, daß dem Dietzeit nicht die ihm ursprünglich gegebene Formel $8CaCrO_4 \cdot 7CaI_2O_6$ zukomme, sondern einfach $CaCrO_4 \cdot CaI_2O_6$ im Verhältnis 1:1. Ebenso ist die komplizierte Formel des natürlich vorkommenden Hanksits $9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$ verdächtig; synthetische, kristallographisch identische Produkte sind längst als $4Na_2SO_4 \cdot$

¹⁾ Die nicht streng stöchiometrische Zusammensetzung basischer Halogenide einiger Schwermetalle von der Idealformel $\overset{II}{Me}Hal(OH) \cdot 4\overset{II}{Me}(OH)_2$, $\overset{II}{Me} = Co, Zn$ wollten W. LOTMAR und W. FEITKNECHT (244) so erklären, daß dem hydroxydischen Schichtengitter in einer Zwischenschicht „die Salzmoleküle mehr oder weniger ungeordnet eingelagert“ sind.

Na_2CO_3 bekannt (vgl. auch R. WEGSCHEIDER (411)). Die Abweichungen von dieser Idealformel sind schon nach P. GROTH (Chem. Krist. II) „durch sehr fein verteilte oder in fester Lösung vorhandene Beimengungen“ bedingt. Heute haben wir dies strukturell genauer erläutert. Im Naturvorkommen mag schon die durch die natürlichen Lösungen veranlaßte, zusätzliche Einlagerung von K^+ und Cl^- eine stärkere Verschiebung des einfachen Verhältnisses der Komponenten bedingen. — Für beide Beispiele wurde in (342) mit Hilfe von Strukturdaten die erlaubte Vereinfachung wahrscheinlich gemacht.

Diese anomalen Mischkristalle sind also Doppelsalze, denen als Gastkomponente eine ihrer Komponenten orientiert eingelagert ist. Ihre unstöchiometrische Zusammensetzung ist genetisch gedeutet und kristallstrukturell plausibel gemacht.

Vergrößerungen über submikroskopische Dimensionen hinaus bis zu „regelmäßigen Verwachsungen“ sind zu erwarten. Umgekehrt ist die Beobachtung solcher ein Beweis für die Richtigkeit der dargelegten Auffassung. Solche Beobachtungen liegen tatsächlich aus dem Mineralreich vor (342). Es sind wieder zu nennen Olivin mit Humitgruppe, Staurolith/Cyanit, die Parisitgruppe in ihren verschiedenen Gliedern.

Eine „stufenweise Adsorption“ aus Alkalimetалldampf bei höherer Temperatur durch das Schichtengitter des Grafits führt nach G. TAMMANN und A. SWORYKIN (379) zu eigenartigen „festen Lösungen“. A. SCHLEEDE und M. WELLMANN (330) wollen auf Grund röntgenographischer Erforschung in diesen Einwirkungsprodukten streng stöchiometrisch zusammengesetzte Anlagerungsverbindungen vom Typus C_8Me und C_{16}Me sehen. In regelmäßiger Weise sollen in diesen „Einlagerungsstrukturen“ dabei Netzebenen von Metallatomen schichtig zwischen die basischen Blättchen des Wirtkristalls eingelagert sein. Der Vorgang der Einlagerung wurde als reversibel erkannt. Vielleicht sind aber doch hier allerlei Zwischenprodukte nach Art anomaler Mischungen ebenso noch möglich.

Mit großer Wahrscheinlichkeit führte ST. V. NÁRAY-SZABÓ (266) einen geringen Kohlenstoffgehalt ($0,7\%$) der tetragonalen „diamantförmigen“ Kristalle von Aluminiumborid AlB_{12} , denen deswegen früher irrtümlich die komplizierte Formel $\text{C}_2\text{Al}_3\text{B}_{14} = 3\text{AlB}_{12} \cdot 2\text{B}_4\text{C}$ erteilt war, auf die gesetzmäßige Einlagerung von Borkarbid B_4C zurück. Er dachte dabei mehr an „abwechselnde Schichten“ nach Art des Aufbaus von Staurolith (verglichen mit Cyanit), so daß je nach Menge des Eingebauten Kristalle „verschiedener chemischer Zusammensetzung mit verschiedenen Achsenverhältnissen entstehen“ könnten. Doch ist diese Annahme nicht notwendig. Die Gitterdaten sind

AlB_{12}	$c_o = 10,18 \text{ \AA}$	$a_o = 12,55 \text{ \AA}$
B_4C	$a'_o = 5,62 \text{ \AA}$	$c'_o = 12,12 \text{ \AA}$
(orthohex.)	$b'_o = 9,74 \text{ \AA}$	

Auch für die Lösung spezieller Fragen kann die Erkenntnis vom Bauprinzip anomaler Mischkristalle wohl herangezogen werden. Ist z. B. wie im Falle der Erdalkalinitrate nicht ganz sicher, welcher Strukturtypus vorliegt — nach den älteren Angaben ließen die etwas unsicheren Parameterdaten offen, ob etwa Pyrit- oder eine etwas deformierte Fluoritstruktur vorliegt —, so mag vielleicht aus der Art, wie vorgegebene Fremdstoffe spezifisch adsorbiert und zu anomalen Mischsystemen eingebaut werden, über den Flächenstrukturcharakter, der sich darin dokumentiert, auf die Gesamtstruktur rückwärts ein Schluß gezogen werden. Für die genannten Salze versuchten dies W. G. FRANCE und P. P. DAVIS (76) und fanden, daß die Beobachtungen besser durch eine deformierte Flußspatstruktur erklärt würden. Einzelheiten müssen hier unterbleiben. Es steht dies in Übereinstimmung mit der durch den Strukturbericht II (S. 73) vermittelten neueren Bestimmung, nach der die Struktur in der Tat mit Pyrit keine Ähnlichkeit besitzt. Die Untersuchung ist aber keineswegs streng, da die Struktur der verwendeten Farbstofflösungsgeossen ebenso wenig bekannt ist, immerhin die eine grundsätzliche Eigenschaft von ihnen verwendet werden kann, daß ihre Gitter einzigartige Moleküle bzw. sehr große Radikationen enthalten.

Eine eingelagerte Gastkomponente kann innerhalb eines Anwachsektors inhomogen verteilt sein. Es waren früher Fälle mit relativer Anreicherung an den Gratbahnen der Kanten, aber auch das Umgekehrte namhaft gemacht. Es konnte dies in Beziehung gesetzt werden zu dem relativen Bindungscharakter der Bauteilchen. Rückschlüsse aus solchen Beobachtungen können nun in diesem Sinne hinsichtlich der Ermittlung unbekannter Fremdkomponenten u. U. wertvoll sein.

Wenn z. B. J. NOTHHAFT und H. STEINMETZ (277) farblose Diagonalregionen in den Sektoren des Würfels bei Bleinitrat mit Methylenblaufärbung (noch stärker mit Eosin) haben beobachten wollen, so spricht dies mehr für die Auffassung des Methylenblaus als Molekülgitter als, wie A. NEUHAUS will, als Ionengitter. Sofern diese Regionen nicht überhaupt auf die Flächenart $\{111\}$ zurückgehen (vgl. S. 283f.).

Die Induktion von Zwillingsbildung durch Lösungsgeossen ist eine recht interessante Erscheinung. Sie kann wohl am einfachsten verstanden werden, wenn man annimmt, daß auf Grund der Strukturanalogie adsorbierte Partikel des Fremdstoffs die weitere Niederschlagung von Bausteinen des Wirtkristalls in der Zwillings-

stellung bewirken. Ein solcher Zwilling hätte dann an seiner Verwachsungsnaht eine dünne Lamelle, vielleicht nur von der Dicke einer Molekülschicht, des Fremdstoffs. Diese Anschauung läßt sich schlecht beweisen, stimmt aber gut zu den Vorstellungen, die man sich neuerdings über die Struktur der Kontaktschicht von Zwillingen gebildet hat.

Für das Japanergesetz von Quarz stellte beispielsweise F. HEIDE (161) fest, daß bei formaler Aneinanderfügung zweier Gitter desselben „unmittelbar an der Zwillingsgrenze eine Atomkonfiguration zustandekommt, die physikalisch z. T. wenigstens unmöglich ist“. Das ist nicht viel anders wie bei vielen komplizierteren sekundären Zwillingen (vgl. nur (340)). HEIDE gelangte zu der Annahme, es sei an der Grenze eine dünne Lamelle einer anderen Modifikation eingelagert. Für den diskutierten Fall wurde sie nicht näher bestimmt. HEIDE sah darin zugleich Hinweise auf ältere Hypothesen von O. MÜGGE (262). Noch etwas unklar formuliert, wurde dort in der Zwillingsbildung „eine Unstetigkeit in dem Anpassungsvorgang der Substanz an die äußeren Verhältnisse“ gesehen und sie schon wenigstens zu bestimmteren Inhomogenitäten in der Nährlösung selbst in Beziehung zu setzen gesucht. Als solche konnten gelten das Vorhandensein von einfacheren und komplexen Partikeln, Polymerisationen usw. (vgl. Teil II, S. 404, Anmkg. 1).

Später kamen G. AMINOFF und B. BROOMÉ (4) zu einem grundsätzlich gleichen, doch in jedem Fall bestimmteren Ergebnis für Zinkblende, Gold und Bleiglanz, Diamant. Die Kontaktschicht von Zwillingen kann demgemäß beispielsweise für Zinkblende so beschrieben werden, als ob eine Wurtzitlamelle $\parallel(111)$ eingelagert wäre, und sie kann entstehen durch die fehlerhafte Anlagerung einer Atomschicht beim Wachstum. Zwei Atomschichten sind dabei gewissermaßen den beiden Individuen gemeinsam.

Für Durchdringungszwillinge nach dem Spinellgesetz bei regulären Alkalihalogeniden, wie sie aus Mutterlaugen mit ganz bestimmten Lösungsgenossen entstehen können, entwickelte MARGARETE LÖFFLER (242) etwas abweichende und eigenartige strukturtheoretische Vorstellungen, die sich im Grunde des Bauprinzips anomaler Mischkristalle, bewußt von molekulardisperser Verteilung, bedienen. Untersucht wurde vor allem die durch MnCl_2 begünstigte Zwillingsbildung von NaCl . Es soll sich da um nach $[111]$ eingelagerte Molekülfäden $\text{Cl}-\text{Mn}-\text{Cl}$ handeln, die die zweiseitige zwillingsmäßige Anlage der Wirtgittermoleküle induzieren, wobei von dem BECKENKAMPschen Molekülmodell der Steinsalzstruktur ausgegangen war. Wichtig erschien LÖFFLER die Tatsache ähnlichen Ionenradius der beiden beteiligten Kationen. Die Komplexbildung in solchen gemischten Lösungen wird auffälligerweise als ein in keiner Hinsicht bedeut-

samer Faktor angesehen. Einen Vorläufer haben übrigens alle diese Ideen schon in einigen klaren Formulierungen von J. BECKENKAMP (15).

O. MÜGGE (262) hatte auch an die durch die regelmäßigen Verwachsungen mit anderen Kristallarten induzierte Zwillingsbildung erinnert und ihre Bedeutung für das Mineralvorkommen herausgestellt (vgl. Teil II). Man braucht sich z. B. nur vorzustellen, daß die Bildungstemperatur einer lokal verzwillingt auftretenden Art nahe der Dissoziationstemperatur der vermittelnden Kristallart liege, um zu erkennen, daß heute die Zwillinge leicht ohne jene, die in statu nascendi oder sonst, früher oder später, entfernt ist, aufgefunden werden!

Im Sinne der bekannten metrischen Beziehungen pseudosymmetrischer zu den höher symmetrischen Modifikationen und in Erweiterung der daraus abgeleiteten Ideen von submikroskopischer Verzwillingung und höherer Scheinsymmetrie hält es H. STRUNZ (368) für möglich, daß etwa ein Zwilling von Epidot nach (100) eine Lamelle von Zoisit am Kontakt enthält und ein Diopsidzwilling eine solche von $Mg_2Si_2O_6$, indem nach den Untersuchungen von BOWEN die Neigung zur Bildung von Zwillingen bei synthetischem Diopsid mit dem Mg-Gehalt der Schmelze zunimmt. Diese Lamellen wären dann auch Ursache und erste Anlage des Zwillings.

Eines aber ist für unseren Fall nun mindestens nachprüfbar. Es müßte dann wohl immer die Einlagerungsfläche auch die Symmetrieebene des Zwillings sein. Die bisherigen Angaben des Schrifttums lassen dies augenblicklich für Beteiligung organischer Moleküle noch nicht erkennen. Bei Mekonsäure soll diese Wirkung durch viel Methylenblau bewirkt werden (125), bei Harnstoffoxalat sind es, gleichfalls nach der Angabe von P. GAUBERT (133), mehrere organische Lösungsgenossen wie Pikrinsäure, Fuchsin, Methylengrün. Auch für $KClO_3$ wird es von Ponceaurot (?welcher Ponceaufarbstoff! — vgl. S. 228), für $KClO_4$ von Methylenblau angegeben (P. GAUBERT (127)). Doch sind auch in Hinblick auf die nicht überall gesicherte Zuordnung der Beispiele zu den beiden GAUBERTschen Einlagerungstypen (vgl. S. 278) die Verhältnisse als ungenügend erforscht zu bezeichnen.

c) Allgemeine Chemie

Gitterauflockerungen in jeder Form wirken reaktionsfördernd, denn sie vermehren die Stellen erhöhten chemischen Potentials, die Stellen großer Aktivität. Reaktionen im festen Zustand, aber auch katalytische Wirksamkeit werden in gleicher Richtung günstig beeinflusst. Wir erinnern an die in Teil II dieserhalb erörterten Vorstellungen über die aktiven Zentren und ihre Beziehungen zur heterogenen Katalyse. Zahlreiche Arbeiten einer neuen chemischen Arbeitsrichtung haben hier bereits umfangreiches Material beigebracht (vgl. 158).

Erfahrungsgemäß wirken insbesondere Verunreinigungen in dieser Richtung, wie sie gelegentlich aber auch umgekehrt durch „Vergiftung“ die Katalyse hemmend beeinträchtigen können. Bei vielen Katalysatoren scheint bisher weder qualitativ noch quantitativ die einzelne wirkende Verunreinigung noch etwa deren mögliche gegenseitige Beeinflussung bekannt (vgl. Arbeiten der Schule von J. A. HEDVALL). Es ist auch hier als recht wünschenswert zu bezeichnen, wenn unter diesem Gesichtspunkt auch das Bauprinzip anomaler Mischkristalle bedacht würde. Vielleicht kann es in manchen Fällen zu einer Aufklärung verhelfen. Wir denken dabei an Erfahrungen wie die folgenden.

Es haben E. PIETSCH und F. SEUFERLING (291) gerade den durch Pb aktivierten Alkalihalogenidphosphor KCl/Pb einer solchen Untersuchung unterzogen, wobei sie die Rekombinationsreaktion der Wasserstoffatome unter dem Einfluß dieses Stoffes als Katalysator wählten; über Aggregate der in wechselnden Mengenverhältnissen zusammengeschmolzenen Chloride von Pb und K wurde atomarer Wasserstoff bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit geleitet, wobei Bleichlorid zu metallischem Blei reduziert wurde, KCl unverändert bleibt. Die thermoelektrisch gemessene, bei der stark exothermen Reaktion auftretende Wärmemenge wurde als Maß für die Aktivität des Katalysators verwendet. Uns interessiert hier nur die Ermittlung einer stark ansteigenden Wirkung bis zu einem Optimum bei geringem Bleigehalt ($\sim 5\%$) analog zu dem geschilderten Gang anderer Eigenschaften. Es kann aber der beobachtete Effekt ebenso die Folge von Beziehungen zweier verschiedener Einbauarten des Fremdstoffs im Gitter sein, wie die Genannten annahmen, als auch die Folge der Dispersität des entstandenen Komplexsalzes. Bei größerer Menge des Bleisalzes, jenseits des Optimums, ist eine steigend kleinere Zahl von Pb-Atomen wegen der Größe der selbständigen Kristallbereiche „am Rande“ gelegen und somit unmittelbar einer katalytischen Einwirkung fähig¹⁾.

Ein Phosphor besitzt wegen seiner angeregten Störstellen im Gitter im Licht einen anderen Energieinhalt als im Dunklen nach dem Abklingen der Strahlung. Ein darauf beruhendes verschiedenes Reaktionsvermögen gegenüber anderen Stoffen ist vermutlich im Effekt sehr klein. J. A. HEDVALL und I. AFZELIUS (159) haben ihn zu fassen gesucht durch Messen des Adsorptionsvermögens des Phosphors in bezug auf einen lichtechten Farbstoff. Der Phosphor war Zinksulfid (RIEDEL-DE HAËN) mit geringen Spuren von Ag bzw. Cu, der Farbstoff nach vielerlei Erproben Lanasolgrün. Als Ver-

¹⁾ Vgl. in der Diskussion a. a. O. auch den Einwand von FROMHERZ, daß die von den Genannten vorgebrachte Analogie mit den Phosphoreigenschaften nicht korrekt sei, als hier metallisches Blei vorliege, dort Einbau eines Halogensalzes.

gleichskörper wurden sorgfältigst rein hergestelltes ZnS bzw. BaSO_4 genommen. Die Versuchsergebnisse sprachen wohl eindeutig für den erwarteten, wenn auch geringen Unterschied im Adsorptionsvermögen im angeregten Zustand und in Ruhe. Ungleiche Phosphore zeigten ferner in der Tat individuelle Unterschiede. Die Genannten wiesen auch hier auf die mögliche praktische Bedeutung solcher Ergebnisse hin (Katalyse, Flotation, Färberei).

R. TOMASCHEK (393) brachte die folgende, ihm aus dem Schrifttum bekannt gewordene Erfahrung in Erinnerung. Ein ZnSCu -Phosphor vermag die Oxydation von Aminosäuren katalytisch zu beschleunigen, jedoch nur dann, wenn er leuchtfähig ist. Er deutete sich den Effekt so, daß wohl ein Teil der Anregungsenergie der Zentren nicht an den Leuchtkomplex, sondern an die adsorbierten organischen Stoffe übertragen wird, was eine Beschleunigung der Oxydation ergibt. Wir erinnern uns dabei der S. 371 geschilderten Erfahrung von KAUTSKY.

In etwas anderer Weise haben diese Dinge auch Wert für physiologisch-chemische bzw. heilkundliche Belange.

Wir können uns vorstellen, daß der Einbau eines Stoffes bestimmter physiologischer Wirkung nach Art anomaler Mischkristalle in einem geeigneten Wirt bedeutungsvoll für Art und Maß seiner beabsichtigten Wirkung ist. Angesichts des in Statik und Dynamik eingehend geschilderten Tatbestandes kommen etwa folgende Momente in Betracht:

1. Der wirksame Stoff ist durch den Einbau vor zu schnellem Abbau geschützt.
2. Dadurch kann er die beabsichtigte Wirkung besser und länger entfalten.
3. Er kann sie je nach dem Einbau in besser lenkbarer Dosierung ausüben.
4. Der Stoff ist dann in chemisch-physiologischer Wirkung möglicherweise auch „aktiver“, insofern eine zur Absättigung führende Selbstkomplexbildung etwa verhindert ist dadurch, daß Gitterbindungen an gewisse Bausteine des Wirtgitters vorliegen, die langsam und mehr einzeln gelöst werden.

Beispielsweise wäre so etwa ein einzelnes frei gemachtes Jodatombasierender aktiver als ein bei schneller physiologischer Auflösung vielleicht schnell entstehender Atomkomplex, eine Molekel oder $[\text{J}_2]_n$.

Für derartig beabsichtigte Wirkungen ist jedoch nicht ohne Einfluß die konzentrationsabhängige Verteilung, abgesehen von dem Dispersitätsgrad, den man wohl meist recht hoch, wenn nicht gar möglichst immer molekular wünschen wird. Erscheinungen nach Art chemischer „Resistenzgrenzen“ (Teil I) sind hier zu gewärtigen.

Die Erfahrungen eines etwas eigenartig gelagerten Einzelfalles mögen in dieser Hinsicht doch festgehalten werden.

Bei Phlorizin, einer seltenen, in gewissen Pflanzenarten (Rosazeen, Erikazeen) vorkommenden Substanz von eigenartig physiologischer Wirkung, mit der Formel $C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 2H_2O$ bewirkt Farbstoffzusatz nach P. GAUBERT (135) bemerkenswerte Trachtänderungen und eine Steigerung der Kristallgröße unter Einbau („solution solide“ nach GAUBERT, vermutlich aber Bildung gesetzmäßiger Einlagerung). Der Mitteilung von Einzelheiten bedarf es hier nicht. GAUBERT hebt nun als bemerkenswert hervor, welch beachtlichen Einfluß diese Einlagerung auf die Stabilität der Kristalle besitzt. Nicht, wie man erwarten sollte, verringert sie einfach den Widerstand gegen angreifende und lösende Agenzien, indem sie gewissermaßen die Wegsamkeit für die lösenden Diffusionsströme erhöht; vielmehr wurde experimentell das Folgende festgestellt. Beim Vergleich von mit $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{300}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{100}$ Methylviolett angefärbten Kristallen wurde ein mit der Menge zunehmender, dann wieder abnehmender Widerstand gegen Entwässerung beim Erhitzen auf $100^\circ C$ u. d. M. beobachtet. Der Einfluß der färbenden Verunreinigungen war ferner verschiedenartig: Während Methylviolett (mit $\frac{1}{1000}$) die Stabilität erhöht, erniedrigen Methylenblau, Methylrot u. a. bei gleicher Konzentration den Widerstand gegen Wasserabgabe. Auch in der Entstehung von Spaltrissen u. ä. Nebenerscheinungen ist das Beobachtungsbild ein entsprechend verschiedenes. —

Es sei ferner auf eine von O. HAHN (I, 42) angedeutete wichtige Folgerung aufmerksam gemacht. Das aus Meerwasser abgeschiedene Steinsalz enthält nach den früheren Mitteilungen sehr kleine Mengen Blei. Nimmt man zum Zwecke der Gewinnung von Speisesalz eine Reinigung nur etwa durch mehrmaliges Umfällen oder Umkristallisieren vor, so wird das Salz nicht vom Blei befreit. Im Gegenteil wird Blei darin angereichert.

Der Mensch nimmt also mit dem Speisesalz ständig winzige Mengen Blei in seinen Körper auf. Etwas Analoges gilt übrigens z. T. hinsichtlich des Jodgehalts. Denn Kochsalz, als Nebenprodukt der Salpeteraffinierung gewonnen, weist z. T. eine merkliche Anreicherung an Jod auf (vgl. D 3 b). Dies geschieht aber, da es sich offenbar um J' , nicht um $(JO_3)'$ handelt, infolge normaler Mischkristallbildung.

3. Bedeutung für Mineralchemie und Geochemie

Die Bedeutung des in den anomalen Mischkristallen zutage tretenden wachstumsgenetischen Prinzips für die Mineralogie im weitesten Sinn ist groß. Der Anwendung des Grundgedankens auf die Erkenntnis von Mineralkörpern muß mehr als bisher Rechnung

getragen werden. Es sind einerseits engere mineralchemische Fragen, zum anderen die weiter spannenden geochemischen Probleme, für die das Prinzip auszuwerten ist. Auf das erste Gebiet wiesen nach älteren Vorläufern, deren historisches Verdienst unbestritten ist, unter allgemeinen Gesichtspunkten K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS in der nun schon mehrfach genannten großen Untersuchung hin; ihre Bedeutung für geochemisches Geschehen wurde zuerst in (II, 148) behandelt.

a) Mineralchemische Fragen

Mineralien unstöchiometrischer Zusammensetzung sind bisher durchweg als „feste Lösungen“ oder Mischkristalle betrachtet worden. Der Wunsch, durch ein möglichst einfaches Formelbild die chemische Konstitution und den Kristallbau abgebildet zu sehen, fand die konsequenteste Erfüllung in dem schon I, S. 125 genannten „Summenformel“prinzip der Kristallchemie auf der Grundlage der „Raumisomorphie“ von Ionen.

Heute wird man in vielen Fällen, gerade in solchen mit einem verhältnismäßig einfachen Chemismus, auch wenn das betreffende Produkt keinerlei Inhomogenitäten erkennen läßt, neue vorsichtige Analysenberechnung und -auswertung für am Platze halten, um der neu erkannten Möglichkeit Rechnung zu tragen. Ein seit längerem in der Hinsicht weniger umstrittenes Beispiel sei herangezogen.

Es betrifft die interessanten Beziehungen der beiden Strukturtypen R_2O_3 (Korund) und TiO_2 (Rutil). Struktur-analogien sind durch die schon in (II) aufgeführten klassischen regelmäßigen Verwachsungen nahe gelegt und heute durch die verfügbaren Gitterdaten bekräftigt. Jenen Aufwachsungen entsprechen die bekannten mikroskopischen bis wohl submikroskopischen Einwachsungen von Rutil in Korunden, über die in einem anderen Zusammenhang noch zu sprechen sein wird und deren Problem die primäre oder sekundäre Entstehung ist wie auch die Frage, ob sich in dieser Verwachsung, ins Submikroskopische übertragen, die Farbe des Saphirs dokumentiert. Eine Anzahl von Experimenten, die man etwa bei C. HINTZE (Handb. d. Min. I, 1587) (vgl. auch K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, a. a. O.) zusammengestellt findet, wie auch die Analysenergebnisse der natürlichen Rutile können geradezu als ein Beweis dafür gelten, daß umgekehrt auch TiO_2 als Wirtgitter für Gastkomponenten R_2O_3 in Frage kommt und die natürliche dilute Rotfärbung des Rutils auf den stets vorhandenen Eisengehalt in derartiger Form (als Fe_2O_3 oder $FeTiO_3$) zurückgeht. Das Gleiche ist zweifellos für Zinnstein anzunehmen (HINTZE I, 1680), von dem auch Sanduhrbau bezeugt ist (A. PELIKAN (289), H. TERTSCH (380), TH. LIEBISCH (239)); die Sektoren von (100) sind bezeichnenderweise intensiver gefärbt.

Gewiß mag in jedem Einzelfall dabei vorsichtig zu prüfen sein, wieweit eine Entmischung in Frage komme. Für gewisse Vorkommen in metamorphen Gesteinen wird das auch angenommen.

Ein entsprechend feines orientiertes Gerüst ausgeschiedenen Rutilen in Eisenglanz nahm A. LACROIX (227) bei einem Hämatit aus einer pegmatitischen Gangfüllung von Madagaskar an, der sich in HCl ohne Ti-Reaktion löste, jedoch einen weißen unlöslichen Rückstand (TiO_2) lieferte. Mikroskopisch gelang die Auflösung kristallonomischer Einzelheiten nicht, doch zweifelte LACROIX an den Zusammenhängen (in der hier ausgesprochenen Weise) nicht.

Unter diesem Gesichtspunkt mögen auch Meinungen über Mischungsreihen von FeTiO_3 — TiO_2 oder gar Fe_2O_3 — TiO_2 , die neuerdings geäußert waren (301), doch sorgsam zu überprüfen sein. Der FeO-Gehalt der erzmikroskopisch homogenen Nigrine muß auf FeTiO_3 gehen, das von P. RAMDOHR (35*) bezeichnenderweise auch, wenn auch sehr selten, in Form von „Entmischungskörpern“ bereits gefunden ist. Man kann hier an eine auf Grund geänderter p-T-Bedingungen veranlaßte innere Diffusion und Sammelkristallisation (S. 295) denken! Der „Iserin“ (tetragonal, mit 64% FeTiO_3) ist inhomogen! Doch befindet man sich hier im ähnlichen Grenzgebiet, wie es hinsichtlich der Polyrutile schon einmal gestreift wurde. Bedenkt man die Formulierung eines hypothetischen, instabilen Polyrutils $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$, so kann man auch der Auffassung einer echten Mischkristallbildung zuneigen.

Wie weit die Kritik älterer Auffassungen heute geht, möge man aus folgenden Angaben ersehen. K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) stellen so die Frage, ob die durch zunehmende „Beimischung“ von FeS entstehende und sich vertiefende Färbung der Zinkblende etwa nicht auf der „isomorphen“ der unbekannten Modifikation von FeS beruhe, sondern vielmehr auf anomaler Mischkristallbildung mit hexagonalem FeS, die auf Grund von S-Simultanebenen (111) // (0001) zustande komme. Wie weit die bei einigen Zinkblenden erzmikroskopisch beobachtete merkliche Anisotropie in gleichem Sinn gedeutet werden darf, steht dahin. In gleiche Richtung weist vielleicht die erzmikroskopisch beobachtete Anisotropie von As-haltigem Pyrit von Oberschlesien (336). — Wenn Strontium sich in Anhydrit findet, so wird das gern mit einer von W. GRAHMANN aus Schmelzversuchen des binären Systems erschlossenen Isodorphie von Anhydrit und Cölestin erklärt. Da auch diese Argumentation nicht völlig zwingend ist, wäre die Möglichkeit der Bildung anomaler Mischkristalle zu erwägen. — Auch andere Fälle noch zweifelhafter Isomorphiebeziehungen finden so vielleicht oder sogar sehr wahrscheinlich eine zwanglose Aufklärung. Schon früher (II, 148) wiesen wir auf die widerspruchsvollen Erscheinungen zur „Isomorphie“ von Pb- und Ca-Mineralien

(nach den Untersuchungen von H. O'DANIEL (279)) und im Vergleich mit künstlichen Kristallisationsversuchen gemischter $Pb^{++}-Ca^{++}$ -Salzlösungen als Beispiel hin. Der schon im Groben als Schichtkristall erkannte Tarnowitzit von Tsumeb speziell wäre dann als ein Aragonit aufzufassen, der in makroskopischen Schichten verschiedenen Gehalt an $PbCO_3$ in Gestalt orientierter „Einschlüsse“ besitzt. Ob die recht wechselnde Menge Blei in den Plumbocalciten stets nur „isomorph“ beigemischt ist, scheint fraglich. Wie weit insbesondere bei Erzmineralien verbreiteter Zonarbau — als markantes Beispiel wäre die Speiskobaltgruppe mit ihren nunmehr weitgehend aufgeklärten, komplizierten chemischen Verhältnissen zu nennen — als zonenweise, wenn auch nur wenig verschiedener Gehalt anomaler Mischkristalle an ihrer Gastkomponente im gleichen Sinne zu deuten ist, kann entgegen bisheriger Auffassung mit Recht gefragt werden. — Auch der (SO_4) -Gehalt mancher aus $(SO_4)^{--}$ -haltigen Lösungen gebildeter Kalkspäte und Aragonite wird um so eher am zwanglosesten so gedeutet, als, soweit Analysen vorliegen, stets auch H_2O im erforderlichen Maß gefunden ist, um in allen solchen Fällen an Gips denken zu können. Bis zu einem gewissen Grade begründend kann dabei auf den Schaumkalk, eine orientierte Pseudomorphose von Aragonit nach Gips, verwiesen werden (vgl. S. 435)¹⁾.

In gewissen einwandfrei frischen und sauberen Proben von Olivin wurde chemisch-analytisch, methodisch einwandfrei, ein konstanter kleiner Wassergehalt bis 1 % gefunden (B. GOSSNER (142)). Die wahrscheinlich hochdisperse Einlagerung, die sich einer chemischen Bindung annähern soll, ohne daß es eine eigentlich „feste Lösung“ sei, glauben wir richtiger als durch die für solche Strukturen nicht erlaubte Summenformel $Y_2Z_2O_2(OH,F)_4$ (vgl. S. 219) wie folgt deuten zu können. Nachdem durch röntgenographische Untersuchungen die Strukturverwandtschaft von Olivin und der Mineralien der Humit-Chondroitin-Gruppe klargestellt ist, steht dem nichts im Wege, den primären Einbau (beliebig) kleiner Bereiche solcher auf Grund der zweidimensionalen Struktur analogie anzunehmen. Olivine mit Wassergehalt sind also unter etwas abweichenden lokalen Bedingungen entstandene anomale Mischkristalle.

Nach E. DITTLER (85) soll die rote Färbung des Rotzinkerzes auf ein höheres Manganoxyd zurückführbar sein. Dann müßte es sich auch um den Einbau nach Art anomaler Mischkristalle handeln.

¹⁾ Sei besonders betont, daß J. JOHNSTON, H. E. MERWIN und E. D. WILLIAMSON (190) bei der optischen Untersuchung ihrer künstlichen Aragonitpräparate bemerkenswerte Abweichungen (und Schwankungen mit dem SO_4 -Gehalt) in den Brechungsindizes fanden. Daß diese „scheinbaren“ Werte, wie sie meinen, nur der Porosität der parallel faserigen Aggregate feinsten Nadelchen zuzuschreiben seien, wäre nicht unbedingt notwendig!

Es kommen entweder sehr geringe Mengen von Mn_3O_4 oder, im Sinne der Vorstellung von W. BILTZ zur Farbe von „Mischverbindungen“, noch eher eines Manganits (von Fe bzw. Zn) in Frage.

Die „Zinkblendesternchen“, jene orientierten dendritischen Einlagerungen im Kupferkies/Cubanit, die unbekümmert um die sekundären Lamellengrenzen des entmischten Cubanits teils im einen, teils im anderen liegen, sollten nach P. RAMDOHR (302) dementsprechend keine Entmischungen und somit primäre anomale Mischkristalle sein, allerdings von etwas gröberer und wachstumskinetisch gewiß recht merkwürdiger Art, wenn hier „an Keimen die gleichzeitige Auskristallisation gemeinsam orientiert erfolgt“. Inzwischen stellte aber H. BORCHERT (35) experimentell fest, daß Zinkblende aus Kupferkies durchaus in Form solcher „Sternchen“, daneben auch in Perlschnurreihen, entmischen kann. Die Deutungsschwierigkeiten scheinen damit behoben. Damit ist dann für das Erz eine zeitliche Folge zweier Entmischungen festgelegt.

In diesem Zusammenhang sei auch der minerogenetischen Bedeutung gewisser myrmekitischer Verwachsungen gedacht. In II, S. 349 wurden auf Grund der das Schriftgranitproblem in gewisser Weise abschließenden Untersuchung von E. GÄCKEL „schriftgranitische“ Strukturen von den schlechthin eutektischen im bisherigen gewöhnlichen geometrischen Sinne unterschieden. Die ersteren sind wirklich orientierte Verwachsungen, letztere zwar gleichfalls syngenetisch, doch im allgemeinen nicht strukturbedingt abgeschieden. Solche Strukturen sind nicht an den Schmelzfluß als Bildungsmedium gebunden; es entsteht dieser Eindruck nur fälschlich durch die alt-hergebrachte Ausdrucksweise. Wir selbst beobachteten die der ersten Gruppe bei der Auskristallisation aus wässrigen Mischlösungen und zwar bei der späten, gleichzeitigen Auskristallisation zweier Salze, die auf Grund von Strukturbeziehungen zu orientierten Verwachsungen und zu anomaler Mischkristallbildung befähigt sind, bei $KClO_3$ — $KMnO_4$ (II, 149).

Entsprechende Bildungen sind auch in der Natur häufig. W. LINDGREN (240) hielt grundsätzlich alle derartigen „pseudo-eutektischen“ Strukturen für das Ergebnis von Verdrängungsprozessen. P. RAMDOHR (35*) und andere beschrieben sie z. B. von Bornit-Kupferglanz, deren entsprechende Strukturbeziehungen schon erwähnt sind. Gerade sie sind lehrreich, denn sie haben die verschiedenste Deutung erfahren, als eutektartige Bildungen, ascendente oder descendente Verdrängungen, als Entmischungsprodukte. Zweifellos ist auch die Entstehung dieser Strukturen auf verschiedene Weise möglich. RAMDOHR hält die syngenetische Ausfällung aus heißer wässriger Lösung für die häufigste. Es wird dabei aber auch ausdrücklich auf die Fehldeutung des „Eutektischen“ als einer gleichzeitigen Erstarrung aus

Schmelzfluß, wie sie in der amerikanischen Literatur vorkommt, hingewiesen.

Ergänzend sei bemerkt, daß nach den röntgenographischen Untersuchungen von W. KURZ (222) der „blaue“ Kupferglanz wirklich als ein unterkühlter regulärer Kupferglanz angesehen werden kann. Der Überschuß von CuS kann rechnergemäß bis zu dem in Analysen natürlichen Materials gefundenen Grenzbetrag in den Lücken dieses Antifluoritgitters Platz finden; es ist wahrhaft eine „feste Lösung“, vergleichbar einem Mischkristall $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$. Das gleiche scheint für einen zwar wesentlich geringeren Bruchteil von Bornit zuzutreffen; dieser scheint sich jedoch viel leichter zu entmischen. Eine Änderung der Gitterkonstanten wird für den blauen Glanz so wenig merkbar gefunden wie für Yttrifluorite im Vergleich zum reinen Calciumfluorid ¹⁾.

Soweit sich für das Gebiet der natürlichen Kristalle unstöchiometrischer Zusammensetzung eine Bewältigung ihres Chemismus durch das Prinzip der Summenformel unter dem Gesichtspunkt isomorpher Vertretung von Gitterbausteinen im weitest erlaubten Ausmaß (Teil I) bisher versagte, scheint sich dies weitgehend auf das Gebiet der silikatischen Mineralien zu beschränken, die durch Schichtengitter und davon abgeleitete Strukturen mit zweidimensionalen Bauzusammenhängen (SiO_4 -Tetraedern in ebenen Netzen) ausgezeichnet sind, kurz alle glimmerartigen Silikate. Hier aber mehren sich neuerdings im Schrifttum die Fälle, wo es gelingt, gewisse Spezies oder Varietäten bis in tiefe Einzelheiten mittels des Prinzips des Schichtenbaus in Verbindung mit dem Variationsprinzip des Einbaus nach Art anomaler Mischkristalle strukturell aufzuklären und bisher verborgene Zusammenhänge herzustellen, die die ganze große Mannigfaltigkeit bald in eine sinnvolle Ordnung bringen werden.

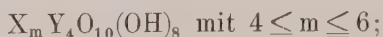
Auf das gleiche im allgemein-kristallchemischen Abschnitt besprochene Schichtenbauprinzip gründete sich schon ein Strukturvorschlag L. PAULINGS (287) für die Chlorite. Diese Strukturen entstehen danach durch Zwischenschaltung von brucitartigen Schichten zwischen solche des Glimmers nach (001). Die ersteren sind zu $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ angenommen, deren Einpassen aus der zweidimensionalen Strukturanalogie von Brucit, Hydrargillit und α -Tridymit abgeleitet

¹⁾ Aus der Tatsache, daß in den Röntgenogrammen durch ihre Hauptinterferenzen wenigstens als „selbständige kristalline Beimengungen“ Covellin, Bornit und auch β - Cu_2S festgestellt wurden, wurde mit Recht weiter nichts Besonderes geschlossen. Der hochprozentige Anteil CuS, wenn er selbständig vorhanden gewesen wäre, hätte in der Tat intensitätsmäßig anderes ergeben müssen. Es mag sich um submikroskopische Entmischungen oder zufällige Beimengungen handeln; das ist gar nicht zu ermitteln.

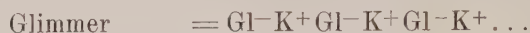
zu werden vermochte. Die Zusammensetzung der Glimmerschicht war bei PAULING zwischen



so daß für die Chlorite als Summenformel geschrieben werden konnte:



für $m=4$ war sie identisch mit Kaolinit. — Es ist wichtig festzustellen, daß schon PAULING die Existenz möglicher Zwischenstufen voraussah. Er schrieb beispielsweise

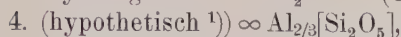
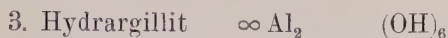


Das Zwischenglied war dann also $\text{KMg}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_{10}$.

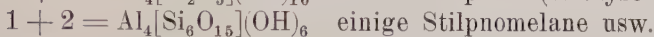
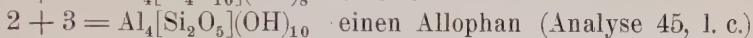
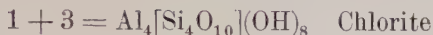
Sinngemäß sind nach den vorher gegebenen Ableitungen alle möglichen weiteren „unstöchiometrisch“ zusammengesetzten Produkte zu erwarten, wobei zusätzlich immer noch weitere kleinere Schwankungen durch die bekannten Vorgänge doppelten Ersatzes innerhalb der Si_2O_5 -Gerüstschichten realisierbar sind.

P. NIGGLI wies (272) wieder auf den Gegensatz der von der Röntgenographie gelieferten allgemeinen Baupläne, dieser noch so unbestimmten „Idealformelbilder“, dieser „vagen chemisch-morphologischen Schemata“ und der natürlichen Mannigfaltigkeit dieser Mineralgruppen hin. Die Notwendigkeit zahlreicher und guter neuer Analysen wurde auch hier dabei wieder herausgestellt. So betonte er insbesondere für die Sericite niedrigerer Entstehungstemperatur die große Variationsbreite und die starken Abweichungen von der Ideal-Muskovitformel. Gerade die aus dem Feldspat entstehenden Glieder sind da besonders alkali- und kieselsäurereicher. Alle diese können als Zwischenglieder von Feldspat und Idealsericit, zu dem des ersteren Zersetzung nicht abrupt führt, angesehen werden. Ein Verständnis ihres Aufbaus möchte dabei nach NIGGLI vor allem durch die Variation gekoppelten Atomersatzes erreicht werden. Dies scheint nicht immer ausreichend. Jedenfalls glaubte J. HOLZNER (173), bei der von ihm unternommenen Analysenstatistik toniger Verwitterungsmineralien eine starke Einschränkung des wichtigen Ersatzes Al—Si in dem Sinne festzustellen, daß niedrige Entstehungstemperatur einfache Bestände begünstigt und erst höhere Temperatur mehr und mehr mannigfaltigere Substitutionen fördert. So ist er denn auf dem vorher bezeichneten Weg weitergegangen und hat dieselben durch die Kombination verschiedener silikatischer und hydroxydischer „Schichtmoleküle“ zu deuten versucht. Nur einige Beispiele. Bezeichnet etwa

- | | |
|----------------|---|
| 1. Pyrophyllit | $\infty \text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ |
| 2. Kaolin | $\infty \text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ |



so ergeben



Es gelang dies aber nicht in dem vielleicht gewünschten Sinne eines überall ohne weiteres erkennbaren Rhythmus. Eine geringere zusätzliche Einführung gekoppelter Atomersätze schien nicht zu genügen. So mußten vorläufig auch „Verwachsungen bzw. Gemenge solcher Schichten in regellosen oder komplizierten Mengenverhältnissen angenommen werden“. Es entspricht dies nur unseren früheren Annahmen über die praktisch stets vorhandenen Wachstumsstörungen; es entstehen typische primäre anomale Mischkristalle. Eine Menge Namen für Spezies und Varietäten alter Auffassung werden jedenfalls auf diese Weise überflüssig. Schon vorher hatte HOLZNER an einem Einzelfall (172) das Prinzip erprobt; an Stilpnomelan und Stilnochloran, die als zwischen Glimmer und Chlorit stehend erkannt wurden, ersterer dem Glimmer, der zweite den Chloriten näher stehend. Auch bei ihnen mußte die sehr geringe Beteiligung von Al am Si-O-Tetraederverband auffallen.

Später wurde sogar der Aufbau von Biotiten (174) so zu deuten versucht. Sie sollen nach Art der Doppelsalze bestehen aus abwechselnden molekularen Schichten zweier einfacher Typen von zwar gleichem Anion, wobei aber die Teilhaber sich doch durch Wertigkeit und Anzahl der Kationen unterscheiden. Es sind dies der Typus Muskovit (M) und Phlogopit (P),



Die meisten Analysen führen auf 2 M:1 P, doch kommt stärkere Beteiligung von P häufiger vor. Auch hier ergeben aber erst unregelmäßige Abweichungen Übergangsformen und die eigentlichen anomalen Mischkristalle ²⁾.

J. DE LAPPARENT (228) hielt den von ihm untersuchten Leverrierit aus phyllitischen Gesteinen von Samos, der durch Zersetzung schwarzen Glimmers oder durch Neubildung im Sediment entstanden

¹⁾ Häufiger heraustretende recht einfache ganzzahlige Verhältnisse gerade von (OH) zu $[\text{Si}_2\text{O}_5]_m$ veranlaßten versuchsweise vorläufig für (OH)-arme silikatische Schichtkomplexe die Einführung selbständiger zweidimensionaler Schichten $\infty [\text{Si}_2\text{O}_5]$. Hier ist Absättigung durch Al durchgeführt.

²⁾ Anmerkung während der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen kritischen Entgegnung bestreitet P. NIGGLI (Z. Krist. **96** A, 89; 1937), daß die Variabilität im Chemismus der Biotite durch Schichtenwechsel mit Muskoviteinheiten erklärt zu werden vermag!

sein soll, für eine lamellare Verwachsung von Muskovit und Kaolin. LAPPARENT erklärte die Lösung eines solchen „édifice épitaxique“ für alle ähnlich gelagerten Fälle für weitestgehend gangbar.

Auch H. JUNG (194) schließlich fand an einem grünen, Vd-haltigen Muskovit, der bisher als ein Pyrophyllit bezeichnet war, der aber röntgenographisch einwandfrei Muskovit scheint, entsprechende Verhältnisse. Die Analyse gibt hier einen Überschuß von SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , und das Verhältnis dieses Restes entspricht gut Kaolinzusammensetzung. Das molekulare Verhältnis von M:K ist etwa 2:1, doch kommt es hierauf weniger an. Da röntgenographisches Verhalten und spezifisches Gewicht gegen ein „grobmechanisches Gemenge“ sprechen, so greift auch JUNG zur Annahme einer nach ihm wahrscheinlich primären schichtigen Einlagerung von Kaolimbereichen infolge wechselnder Bildungsbedingungen.

Montmorillonit entsteht gegenüber Kaolin hydrothermalsynthetisch aus Tonerde- und Kieselsäurehydraten u. a. oberhalb einer Mindestkonzentration an Lösungsgenossen, als Kationen Alkalien und Erdalkalien, als Anion (OH) , die in wechselnder Menge in ihm gefunden werden (auch $\text{R}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ schwankt stets), woraus für die natürliche Bildung auf die Bedeutung der Säurestufe der Verwitterungslösungen und auf das Maß noch nicht ausgelaugter Gehalte an den genannten Elementen geschlossen werden kann (W. NOLL (276)). Schon wegen der Austauschbarkeit im Montmorillonit sieht NOLL Na, K, Ca als an das Gitter adsorptiv gebunden an. Ob der Adsorptionsort nur oberflächlich oder auch innerkristallin gelegen ist, etwa zwischen weitabständigen pyrophyllitähnlichen Schichtpaketen $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, wie sie U. HOFMANN u. Gen. (171a) annehmen, — es ist dies denkbar im Zusammenhang mit einem Ersatz Al-Si und entsprechender Aufladung der Schichten und ermöglicht dann glimmerähnliche Positionen für die adsorbierten Kationen —, ist noch nicht zu sagen¹⁾. — Das Element Mg spielt eine andere Rolle: es ist viel schwerer austauschbar. Es wird von NOLL (bis zu 15,4 % übriges) als ins Gitter direkt aufgenommen angesehen. Man kann da denken an Einfügung in die aluminiumhydroxydischen Schichten (echte Mischkristallbildung). Aber ebenso wird auch die Bildung anomaler Mischkristalle, als „schichtweiser Aufbau von abwechselnden Aluminium- und Magnesiumhydro-silikatschichten“ molekularer Dimensionen, ähnlich den HOLZNERschen Vorstellungen, in Erwägung gezogen.

Mit den obigen Versuchsergebnissen und Annahmen wäre übrigens auch ein berechtigter Einwand von C. H. EDELMAN (92) gegen den Strukturvorschlag von U. HOFMANN u. Gen. behoben, daß nämlich der

¹⁾ U. HOFMANN und W. BILKE (171b) machten auf die Ränder der Schichten als Adsorptionsort aufmerksam, schlossen sich aber, da naturgemäß eine hier vorhandene Stellenzahl nicht ausreicht, dann auch dem Vorschlag von NOLL an.

so markante Basenaustausch des Montmorillonits bei einem inerten Schichtengitter unverständlich sei, desgleichen auch seine Quellung, die an sich nur durch den stark polarisierenden Einfluß innerer Oberflächen zu erklären sei, den aber jene inerten pyrophyllitischen Schichten nicht auszuüben vermöchten¹⁾. Erinnert sei in diesem Zusammenhang an die von W. NOLL (274) experimentell belegte Tatsache, daß das Sorptionsvermögen, insbesondere von K⁺, durch Kaolin außerordentlich gering ist und dasjenige von „Ton“ praktisch durch den Allophanoidanteil bestimmt ist.

Für minerogenetische Fragen ist es öfters von Bedeutung zu wissen, ob die vorgefundenen anomalen Mischkristalle primäre Bildungen oder ob sie sekundär durch Zerfall einer ursprünglich homogenen Phase (Entmischung) entstanden sind. K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) diskutierten bereits kurz die Problemstellung. In einem früheren Bericht über geologische Thermometer (36*) wurde auch schon darauf hingewiesen, daß bei der Deutung vielfach allzu schematisch verfahren wurde und so fast alle derartigen, insbesondere erzmikroskopisch in der neuesten Zeit aufgefundenen Strukturen als Entmischungen angesprochen wurden.

Unter Berufung auf die wachstumskinetischen Überlegungen des ersten Abschnitts könnte angenommen werden, daß — wenigstens als Faustregel — alle primären anomalen Mischkristalle entweder als falsche feste Lösungen erscheinen oder allenfalls durch außerordentlich feine, gleichförmig verteilte bzw. sektorenhaft angeordnete Einlagerungen der syngenetischen Gastkomponente ausgezeichnet sind, wobei sie sich auch chemisch-analytisch, allenfalls optisch anomal verhalten; während die mehr gröbere und inhomogene Strukturbilder liefernden sekundärer Natur sind. Insbesondere die Sektorgebundenheit wäre als ein im bisherigen Schrifttum kaum beachtetes Argument zu werten.

Doch liegen die Verhältnisse in der Natur auf Grund der wechselvollen Geschichte eines Minerals nicht immer so einfach, wenigstens nicht für diejenigen Stoffklassen, mit deren Bindungszustand hohe Diffusionskoeffizienten, verhältnismäßig niedrig gelegene Schmelzpunkte, hohe Druckabhängigkeit dieses Zustandspunkts und von Gleichgewichtstemperaturen möglicher Reaktionen (unter Beteiligung einer Gasphase, Oxydations-, Schwefelungsstufen), große Reaktionsfähigkeit verbunden sind.

Submikroskopisch fein verteilte Bereiche einer Gastkomponente

¹⁾ U. HOFMANN und W. BILKE (a. a. O.) hatten die „Ursache“ innerkristalliner Quellung im Vorhandensein eines Schichtengitters gesehen, wobei je nach dem Quellungsgrad Wassermoleküle „in wahrscheinlich ungeordneter Verteilung“ eingelagert sein sollten.

können dann infolge innerer Wanderungen bei Wechsel der p-T-Bedingungen „koagulieren“. Die Besprechung einiger technischer Prozesse, auch das Verhalten organischer Mischkristallisationen nicht sehr weit von ihrem experimentell so leicht erreichbaren Schmelzpunkt entfernt, hat derartige innerkristalline Sammelkristallisationen kennen gelehrt. So können primären anomalen Mischkristallen grobe Strukturen aufgeprägt werden; es kann dabei wohl auch die ursprüngliche Sektorgebundenheit aufgehoben werden, so daß sie den Entmischungsstrukturen ununterscheidbar angeglichen sind. Umgekehrte Schicksale können Entmischungsprodukte erleiden. Sie können, wie das auch experimentell, ausgedacht als Beweis für eine stattgehabte Entmischung, als „Homogenisierung“ nachgeahmt wird, in der Natur homogenisiert werden und dann feste Lösungen liefern. Diese wiederum können, aufs neue gegensinnig verändert, aber in anderen p-T-Bereichen, anomale Mischkristalle anderer Verteilung ergeben usf. U. U. können auch hier reliktsche Bildungen beobachtet werden. Ein lehrhaftes Paar von Mineralien ist in mancherlei Hinsicht hier Zinkblende-Kupferkies.

Aber auch wahre epigenetische anomale Mischkristalle, eine dritte, noch nicht erwogene Gruppe, können in diesem Sinne eine gewisse Homogenisierung erfahren, aus diesem Zustand vielleicht eine tertiäre Entmischungsstruktur ergeben usf.

Alles Besprochene gilt unter der stillschweigenden, in der Natur wiederum wohl selten zutreffenden Voraussetzung, daß keine Zu- oder Abwanderung chemischer Komponenten erfolgt. Sollte dies der Fall sein, können bei den geschilderten Teilvorgängen jeweils neue Strukturen neuer Komponenten entstehen. In diesem Sinne sind manche „Entmischungsstrukturen“ richtig zu lesen¹⁾; es war schon früher in (36*) bei den „geologischen Thermometern“²⁾ Gelegenheit, auf die Kritik unklarer bzw. ungenauer Deutungen aufmerksam zu machen. Wenn beispielsweise, um nur dies eine zu nennen, in Feldspat eingelagerte Eisenglanzblättchen als Entmischungsprodukte gedeutet werden, so ist klar, daß diese Blättchen nur als Reste eines in situ, in statu nascendi zerfallenden eigentlichen „Entmischungsprodukts“ aufzufassen sind, daß aber dementsprechend auch eine geeignete thermische Behandlung nicht eigentlich mehr eine „Homogenisierung“ ergeben kann, da ja, chemisch, etwas fehlt. Und so in ähnlich gelagerten Fällen.

Wo es sich nur um mehr punkt- oder eiförmige Ein-

¹⁾ Neuere Mitteilungen zu derartigen Homogenisierungs- und Entmischungsexperimenten im System Cu-Fe-S machte auch H. BORCHERT (35); sie betreffen u. a. Kupferkies/Cubanit, Kupferkies/Zinkblende, Magnetkies/Kupferkies.

²⁾ Wertvolle Ergänzungen, opake Erzminerale betreffend, gab bald danach P. RAMDOHR (302).

sprengungen handelt, ist eine Entscheidung naturgemäß besonders schwierig, sowohl hinsichtlich einer Identifizierung überhaupt wie auch der Ermittlung, ob eine gesetzmäßige Orientierung vorliegt. Besondere, oft nebensächlich erscheinende morphologische Eigentümlichkeiten, die nur sorgfältigste mikroskopische Untersuchung enthüllt, können hier, wie auch E. CLAR (69) auseinandersetzte, zu einem gewissen Erfolg in manchen Fällen verhelfen. Für „entmischte“ Gel-texturen, d. h. das syngenetische Umstehen gemischter primärer sulfidischer Gele, wie sie P. RAMDOHR etwa vom Rammelsberg beschrieb, mag ein gutes Kennzeichen das Übergreifen von „Wolken“ oder „Streifen“ über Korngrenzen hinweg sein. Aber wie nahe verwandt können selbst hier die Kristallisationsprodukte anomalen Mischkristallen durch die Gitterverwandtschaft dieser Sulfide werden, von denen die verbreiteten makroskopischen regelmäßigen Verwachsungen so bekannt sind.

P. RAMDOHR (300) hat Fälle von Lagerstätten niedrigerer Bildungstemperatur, die später erhitzt wurden, beschrieben, wo offenbar Einwanderung von Kupferkies in Zinkblende von den Kornrändern aus erfolgte. Nicht immer braucht sich eine solche an Spaltflächen, Gleitflächen und sonstige Inhomogenitäten zu halten. Bei erneuter Abkühlung ist dann dieses Material als durchaus orientierte Körperchen wieder ausgeschieden. E. CLAR (a. a. O.) überlegte sich, daß hier noch zweierlei möglich sei, eine bloße Einwanderung (die aber durchaus zu gesetzmäßiger Orientierung führen kann — vgl. S. 303!) und wirkliche Aufnahme ins Gitter und Wiederausstoßung. Die zusätzliche Beobachtung eines schmalen, besonders einschlußarmen bis -freien Saumes der Zinkblendekörner von Schneeberg (Tirol) dort, wo sie an Kupfererzkörner selbst angrenzen, berechtigt ihn zur Entscheidung für den zweiten Fall einer wirklichen, wenn auch „sekundären“ Entmischung. Durchbewegung des Erzes unterstützt die Einwanderung.

Von umstrittener Herkunft ist der in Carnallit orientiert eingelagerte Eisenglanz (vgl. S. 250).

Die Einschlüsse von Rutil in Glimmer werden oft für Entmischungsprodukte gehalten. Schon A. CATHREIN (67) vertrat aber mit mancherlei Gründen die syngenetische Entstehung derer im Muskovit. Selbst für die Titaneisenerzblättchen // (100) der Augite scheinen K. SPANGENBERG und A. NEUBAU (a. a. O.) an syngenetische Einlagerungen zu denken. Daß die Einlagerung bekanntermaßen nicht sektorgebunden ist, spricht nach unseren Betrachtungen auf S. 248 leider keineswegs eindeutig für sekundären Charakter. Es sei ergänzend bemerkt, daß P. GAUBERT (128) wie stets O. MÜGGE unter Berufung auf seine Erfahrungen an organischen Schmelzen epigenetische Entstehung für sie annahm. Allerdings nur in dem Sinne, daß es sich um eine Vergröberung aus einem feineren Verteilungszustand, etwa

seiner „solutions solides“, aber jedenfalls nicht eigentlich echter Mischkristalle — und eine Stütze zum Vergleich galten ihm die titanhaltigen „Sanduhraugite“ —, durch metamorphe Vorgänge handeln soll.

Die weite Verbreitung der Antiperthite wurde in neuester Zeit zunehmend belegt. Es sind bekanntlich Verwachsungen von Kali- und Natron(kalk)feldspat, bei denen Lamellen und spindelförmige Körper des ersten im Plagioklas eingelagert sind. Nach F. E. SUESS verlaufen die Einlagerungskörper teils nach c, teils [110]. Die Deutung war bis heute nicht einheitlich. Die einen (BECKE, SUESS u. a.) erklären sie wiederum für Entmischungserscheinungen und die Verwachsung demgemäß als typomorph für den betreffenden kristallinen Schiefer — in solchen wurden sie zunächst aufgefunden. In dieser Hinsicht mag an die farbenschillernden „Peristerite“ erinnert werden. Insbesondere O. ANDERSEN (5) andererseits spricht sich für die Theorie einer primären Bildung und damit für eine anomale Mischkristallbildung aus. Die Antiperthite sollen durch primäre „rhythmische“ Kristallisation entstanden sein, wobei die Lösungen ständig an Plagioklas, periodisch auch an Mikroklin gesättigt waren. Prozesse der Resorption und Verdrängung sollen dabei aber diesen allgemeinen Vorgang begleitet haben; dies würde auch gut die Übergänge in den seltener vorhandenen Typus des „Fleckantiperthits“ erklären. Die Begründung, die beobachtete Anlage nach Zwillings-ebenen des Plagioklases und anderen für dessen Wachstum wichtigen Richtungen, ist zwar nicht durchschlagend. Für diese Auffassung der Antiperthite wäre aber weiter ins Feld zu führen, daß E. DITTLER und A. KÖHLER (vgl. 36*) die Homogenisierung durch Tempern nicht gelang.

Es sei hier nur kurz daran erinnert, daß unter den rechten Perthiten bzw. Mikroperthiten nach allgemeiner Auffassung keine primären oder „eutektischen“ (nach L. ALLING (3)) mit Sicherheit bekannt sind, es sich dagegen um sekundäre Entmischungen handelt, soweit nicht im Sinne neuerer Untersuchungen (O. ANDERSEN (5) — vgl. (36*), L. ALLING (3)) viele von ihnen als genetisch verschiedenartigste Umwandlungs- und Verdrängungsstrukturen zu deuten sind. Nur gewisse Perthite mit „ineinandergreifender Struktur“ (interlocking texture) deutete ANDERSEN (nach USSING) auch als primäre, rhythmische Synkristallisationen von Andesin mit später in Mikroklin und perthitische Albitfilme entmischem Ka-Na-Feldspat.

Nach T. BARTH und G. LUNDE (1,8) gibt es offenbar eine lückenlose Mischkristallreihe von γ -CuJ und γ -AgJ im Zinkblendetypus, wie sie bei künstlichen Fällungen erhalten werden. Das Mineral Miersit besitzt gleichfalls Zinkblendestruktur und wurde als homogener Mischkristall aufgefaßt. Die auffällig nahe konstante Zusammensetzung im Verhältnis 4:1, wie sie für dieses Mineral immer angegeben wird, läßt

aber eher darauf schließen, daß es sich um ein doppelsalzartiges Produkt nach der von mir dargelegten Auffassung mit Schichtenbau handelt; es wäre dann noch zu erklären, weshalb gerade das Zahlenverhältnis 4:1 als ein besonders stabiles offensichtlich angestrebt wird. Abweichungen von dieser stöchiometrischen Zusammensetzung sind in der früher geschilderten Weise aufzufassen. — Die andererseits beobachteten feinen orientierten Einwachsungen von Jodyrit, der hexagonalen Form des β -AgJ, in Miersit mit $(0001)_J // (111)_M$, angesichts des trigonalen Netzes der beiderseitigen Jodebenen mit den Parameterwerten 4,59 Å bzw. 4,53 Å zu verstehen, ließen K. SPANGENBERG und A. NEURHAUS eine Entmischung als wahrscheinlich annehmen. Es mußte sich dabei die bei gewöhnlicher Temperatur stabile β -Art bilden, während im Mischkristall die γ -Modifikation durch das CuJ gewissermaßen stabilisiert wird. Ähnlich sollen vielleicht lamellare Einlagerungen von β -AgJ in Kerargyrit aufzufassen sein. Die Entscheidung über die richtige Auffassung steht aber ebenso noch aus.

Seltener ist wohl der folgende Typus.

In Diaspormirgeln von Samos findet sich, stets lamellar $// (111)$ eines Eisen-Aluminium-Spinells eingelagert, ein seiner Zusammensetzung nach noch unbekanntes Mineral, von J. DE LAPPARENT (229) Taosit genannt. Die Diasporbildung wird mit stress in Verbindung gebracht; beim Nachlassen des stress soll sich auf Kosten des Diaspors die genannte Paragenese, demnach ein primärer anomaler Mischkristall, wenn auch, petrogenetisch, ein sekundäres Gemenge, bilden.

In manchen Fällen kann man wohl den sekundären Charakter solcher feineren oder gröberen orientierten Einlagerungen — nicht auf Grund von Entmischung — nachweisen, wie etwa bei Goethit in Glimmer (O. MÜGGE (263)), oder dieses und anderer Eisenerze längs Spaltendurchgängen in feinsten kompakten Häutchen, die man u. d. M. sich auflösen sieht in geordnete hexagonale Blättchen.

Möglicherweise war aber auch dort ein Teil des Eisens Bestandteil des nun z. T. ausgebleichten Wirtgitters selbst; dann wären diese Erze den Rutilnadelchen nach der üblichen Auffassung zu vergleichen: sekundäre Ausscheidung auf Grund einer teilweisen Herauslösung von Gitterbestandteilen, nicht eigentlich Entmischung.

Immer aber sind dies keine typischen anomalen Mischkristalle mehr!

Es ist unmöglich, im Rahmen dieses Berichts mehr als Stichproben aus dem besonders reichhaltigen erzmikroskopischen Schrifttum zu dieser Frage zu geben. Wir wollen uns ja auch nicht mit dem Thema der Entmischungen an sich und ihrer allgemeineren und speziellen lagerstättenkundlichen Bedeutung auseinandersetzen. Einiges war schon in (36*) behandelt. Natürlich ist viel Neues und auch Abänderndes wieder hinzugekommen. Einen reichen Erfahrungsschatz birgt P. RAMDOHR'S „Erzmikroskopie“ (35*).

Hier sei etwa nur an das erinnert, was nach den neueren Beobachtungen (vgl. (35*)) über das (binär aufgefaßte) System Kupferglanz-Buntkupfererz bekannt ist. Das schon bei niedriger Temperatur ($\sim 225^{\circ}\text{C}$) in verhältnismäßig kurzer Zeit erfolgreiche Homogenisierungsexperiment für gemischtes Erz läßt alsbald die Frage aufwerfen, welcher „homogene“ Mischkristall denn dann entstanden ist. Die komplizierte, noch nicht gesicherte Bornitstruktur, die der des Bleiglanzes ähneln soll, vermutlich doch wohl nach Art eines spinellartigen Körpers oder eines Fahlerzes, mit statistischer Besetzung gewisser Gitterpunkte und auch unbestimmten, je nach Vorkommen und damit schon dem Bauschchemismus verschiedenen Anteilen unbesetzter solcher, ließe noch eine „Lösefähigkeit“ für Cu_2S verstehen. Wie aber ist es auf der Cu_2S -Seite? Andererseits, die in allen Arten und Graden bis zu feinsten, mikroskopisch gerade noch auflösbarer Durchdringung auf verschiedensten Lagerstätten vorkommenden orientierten Verwachsungen lassen annehmen, daß dies sich auch bis ins Submikroskopische fortsetzt. Sicherlich ist dementsprechend nicht stets nur eine Entmischung die Ursache einer solchen Verwachsung; auch primäre syngenetische Bildungen als typische anomale Mischsysteme sind darunter. Der sichere Nachweis des einen oder anderen Falls für ein bestimmtes Vorkommen mag dabei sehr schwierig sein (vgl. S. 425). Vgl. auch oben über entsprechende „myrmekitische“ Verwachsungen.

Als das Ergebnis röntgenographischer Untersuchungen wird heute im allgemeinen als sicher angenommen (35*), daß die Mineralien der Linneitgruppe $\text{R}^{\text{II}}\text{R}_2^{\text{III}}\text{S}_4$ Kupfer bis zu einem gewissen Betrage isomorph für Fe^{II} aufzunehmen vermögen. Unstöchiometrische Analysenergebnisse wie das Auftreten von Entmischungskörperchen von (?welchen) Cu-Mineralien entsprechen dem. In anderen ist es ja, weit häufiger, Millerit // (100). P. RAMDOHR (a. a. O.) billigt auch zu, daß unstöchiometrische Analysen nicht nur an Material mit erkennbarer Entmischung zu finden sein brauchten, macht aber die Erhaltung einer Unterkühlung dafür verantwortlich. Eingedenk der Erfahrungen auf dem Gebiet der Vergütungserscheinungen metallischer Werkstoffe kann ebensogut angenommen werden, daß eine Entmischung zwar begonnen hat, jedoch im Gebiete der Vorstadien, d. h. in kolloiden Dimensionen steckengeblieben ist. Man kann aber auch mutmaßen, daß etwa primäre anomale Mischkristalle vorliegen, möglicherweise also überhaupt jeglicher Cu-Gehalt in dieser Weise in den Linneiten stecke. Auch A. NEUHAUS (270) deutet eine derartige Auffassung an; er untersuchte solche aus dem Bober-Katzbachgebirge, die ausweislich der Analyse 0,67 % Cu enthielten und keine selbständigen Cu-Mineralien im Anschliff erkennen ließen.

Daß der Bleiglanz eine Anzahl metallischer Fremdelemente in kleinen Mengen bis Spuren enthält, ist allgemein be-

kannt. Daß es irrig war, seinen wichtigen Silbergehalt auf Mischkristallbildung mit Silbersulfid zurückzuführen, dürfte heute ebenso ziemlich allgemein anerkannt sein. Auch Experimentalsynthesen haben nur eine minimale „Mischfähigkeit“ erwiesen, für die eine isomorphe Beimengung natürlich auch nur angenommen, nie durch irgendwelche physikalische Untersuchungen bewiesen werden konnte. Einen Schritt weiter führen auf Grund zahlreicher Untersuchungen die in (35*) auch in schönen Mikrophotos niedergelegten Erkenntnisse über vielfältige mikroskopisch feine, punktförmige, ebenso aber auch bis in kolloide Dimensionen anzunehmende Körperchen verschiedener Erzminerale, als die man u. a. verschiedene Silbererze erkannt hat, die man im wesentlichen für den Silbergehalt verantwortlich machen kann. Auch sie sind wohl nur zu Unrecht anfangs für Entmischungskörperchen gehalten; später nahm man sie für zwar syngenetische, doch mechanisch beigemengte Einschlüsse. Da sie sich vielfach gerade auch in deformierten und rekristallisierten Aggregaten von Bleiglanz, inner- wie interkristallin, vorfinden, so hat man auch an eine sekundäre Konzentrierung durch metamorphe Prozesse denken können. Unzweifelhaft ist dabei öfters eine gesetzmäßige Stellung, mindestens als eine Anordnung der Körperchen nach bestimmten Wachstumsflächen des Glanzes, doch oft auch ihre Form durchaus nach der von „Entmischungskörpern“. P. RAMDOHR (35*) hielt offenbar eine Entscheidung gerade hier für verfrüht; er spricht von „sehr viel offenen Fragen“. Noch nie ist anscheinend in Erwägung gezogen, es könne sich handeln um innerkristalline Sammlungsprozesse vorher dispers verteilten Gehalts, d. h. um Vergrößerung primärer anomaler Mischkristalle. Es sei dabei gern zugegeben, daß bei einer solchen Sammlung auch ursprünglich adsorptiv eingeschlossene Komplexe molekularer bis kolloider Größenordnung erfaßt und dann einer orientierten Einlagerung nachträglich zugeführt sein mögen.

Wegen besonderer Eigentümlichkeiten ragt unter diesen Fremdelementen das Wismut hervor. In einigen mittelschwedischen Vorkommen sieht man nach OEDMAN (280) reichlicher gediegen Wismut im Bleiglanz. Es füllt Negativformen des Würfels und scheint vielfach orientiert zu sein: $c//[111]$. Man soll es für eine durchaus syngenetische Bildung halten, wobei nach der gesamten Genese der Lagerstätten nur an eine Kristallisation aus im Glanz eingeschlossenen Tröpfchen von Restschmelze gedacht werden könne. Der Bleiglanz ist bei viel höherer Temperatur als der bekanntlich recht niedrigen Schmelztemperatur des Wismut (289°C) gebildet.

Ein von manchen Bleiglanzlagerstätten bekannter Wismutgehalt in kleinsten Mengen bis Spuren, der erzmikroskopisch jedoch in keiner Weise auffindbar ist, kann also auf derartige Bildungen zurückgehen. Beispielsweise sei gedacht des von W. E. PETRASCHECK (290) erwähnten

charakteristischen Auftretens auf allen Lagerstätten des östlichen Riesengebirges (Schmiedeberg, Rothenzechau, Kupferberg, Altenberg). Z. T. ist gediegen Wismut dort auch direkt bestätigt.

Von besonderem Interesse ist aber der beachtlich höhere prozentische Gehalt von Wismut¹⁾ in Bleiglanz einiger weniger Fundstellen der Welt, in denen bis jetzt gar nicht oder nicht sicher bestimmte, anscheinend orientierte, mikroskopisch kleine Erzetzchen (von ? Pb-Bi-Sulfosalzen) aufgefunden waren und die sich durch charakteristische Besonderheiten physikalischer Eigenschaften, durch die diese Kristalle auch zuerst auffielen, auszeichnen (H. SEIFERT (340)). Diese Eigenschaften waren:

1. eine ungewöhnliche Teilbarkeit nach (111), früher fälschlich als Spaltbarkeit bezeichnet, womit häufiger ein fast völliges Verschwinden der Würfelspaltbarkeit verbunden ist;

2. das Auftreten ungewöhnlicher Zwillingslamellierung nach (113) und ? (111) (vgl. nachher);

3. weitgehende Einbuße an Gleitfähigkeit; jedenfalls erweisen sich die Kristalle als fast spröde und zeigen kaum Spuren natürlicher Biegsdeformationen.

Auf dem Boden hier gewonnener Anschauungen, klarer als noch in (340), erscheint die folgende Deutung heute als die einzig mögliche. Der Wismutgehalt ist submikroskopisch fein verteilt nach Art anomaler Mischkristalle; in welcher kristallstrukturellen Form, bleibt vorläufig ebenso unbekannt — neue Analysen sind erwünscht — wie der Dispersitätsgrad. Dieser Gehalt ist wohl syngenetisch; er mag durch innerkristalline Diffusion in Verteilung und Dispersitätsgrad geändert sein, das ist sogar wahrscheinlich. Ganz späte Anreicherung an Inhomogenitätsflächen scheint sogar teilweise sichergestellt. Das Stadium kann ganz dem vergüteter Metalle entsprechen; dafür sprechen die geänderten Festigkeitseigenschaften. Die strukturell gelenkte innerkristalline Verteilung und Ordnung blockiert die gewöhnlichen Spalt- und Gleitebenen stark; bei Beanspruchung ruft sie entsprechend andersartige Deformation des Gitters hervor. Eine spätere Folge derselben sind dann die Absonderungen nach (111), der Gleitebenen der gedachten zweiten Schiebung, für die vorerst durch goniometrische Untersuchung keine sicheren Belege zu erbringen waren und die nur als wahrscheinlich aus den eigenartigen und interessanten Schiebungsmechanismen des Bleiglanzes zu erschließen waren (a. a. O.). Die experimentelle Erfahrung, daß durch Erhitzen solche Bleiglanze wieder normal nach (100) spalten, ist leicht erklärbar und paßt gut zu der vorgetragenen Anschauung. Die Anordnung und Verteilung der gitter-

¹⁾ In den zugehörigen älteren Analysen dürfte aber fraglos eine saubere Blei-Wismuttrennung nicht erreicht worden sein!

fremden Einlagerungen wird dadurch geändert und jene Blockierung weitgehend beseitigt. Daß auch röntgenographisch diese Bleiglanze sich wie gewöhnliche verhalten, ist verständlich.

Neuerdings machte P. RAMDOHR (303) eine belangreiche Entdeckung. Bei der genaueren erzmikroskopischen Untersuchung zeigte sich, daß der rhombische Matildit AgBiS_2 pseudoregulär ist und Lamellenstruktur besitzt und daß der immer unsichere Schapbachit, angeblich $3\text{AgBiS}_2 \cdot 2\text{PbS}$ oder ähnlich, mit jenem identisch ist und (in seinen älteren Teilen) nichts weiter darstellt als eine mehr oder weniger innige, meist plessitische orientierte Verwachsung von Matildit und Bleiglanz, die aus den Gitterdimensionen durchaus verständlich ist. Die Beobachtungen legen die Annahme einer bei höherer Temperatur wahrhaft kubischen α -Modifikation mit einer dem Bleiglanz sehr ähnlichen Gitterkonstanten nahe sowie die einer Atomanordnung nach Art von Spinellen oder Linneiten derart, daß bei höherer Temperatur stabile echte Mischkristalle mit Bleiglanz möglich sind. — Diese Beobachtungen können einen Beitrag zur Deutung jener hoch Bi-haltigen Bleiglanze liefern. Dann müßte für sie erst nachgewiesen werden, daß sie immer einen entsprechend hohen Silbergehalt aufweisen. Ein unentmischter Mischkristall könnte der beschriebenen Eigenschaften wegen zwar nicht vorliegen; doch wäre an eine Art im Submikroskopischen steckengebliebener Entmischung mit der Gastkomponente AgBiS_2 zu denken.

Überhaupt hätte man — es leitet dies schon über zu allgemeineren geochemischen Betrachtungen — den spurenhafte Beimengungen fremder metallischer Elemente bei sulfidischen und anderen Erzen dort, wo der Tatbestand der gewöhnlichen Mischkristallerfahrung zuwider zu laufen scheint, dem Gesichtspunkt der anomalen Mischung genügende Beachtung zu schenken. Denn bei dem großen Interesse für diese Beimengungen wegen einer möglichen praktischen Verwertung ist es schon in aufbereitungstechnischer Hinsicht gar nicht gleichgültig, in welcher Form einer fein- oder feinstdispersen Verteilung ein solches wertvolles Fremdmittel im Ausgangsmaterial steckt.

Bei Elementen wie S, As, Sb mag es sich im allgemeinen noch um einen atomaren, wechselseitigen Ersatz in Mischkristallen (mit Valenzausgleich), wie es V. M. GOLDSCHMIDT angab, handeln; es wäre dann auch immer das Gegenelement dazu zu suchen. Auffällig ist ein noch ungedeuteter Zinngehalt ($\sim 0.15\%$) auf Co-Ni-Ag-Erz führenden Gängen des schlesischen Grenzgebirges, den, angeregt durch K. SPANGENBERG, K. HOEHNE (170) schon auf anomale Mischkristallbildung in Ni-As-Erzen bringen will. Ein Zinngehalt von Bleiglanz des Riesengebirges (nach PETRASCHKE, a. a. O.) kann wohl auf Zinnkies nach den von diesem Mineral bekannten Erfahrungen zurückgeführt werden. Vielleicht ist es mit dem Silbergehalt von Kupfererzen analog. Auch

das fraglos größtenteils kolloiddisperse Eingehen von Gold in Arsenkiese (bzw. Pyrit) wäre trotz der allgemein-geochemischen Erklärung von V. M. GOLDSCHMIDT und K. PETERS (141), daß das Gold auf Grund seiner siderophilen Neigung bevorzugt in die metallischem Eisen nahe verwandten Arsenide, nachgeordnet auch in die chalkophilen Grundstoffe wie Eisensulfid ginge, doch noch einmal eingehender zu überprüfen. Es liegt hier im Grunde überall das VERNADSKYSche Problem der dispersen Verteilung vor, auf das wir sogleich zu sprechen kommen.

Die Kristalltracht stellt heute ein wichtiges, nur im Ausmaß der Auswertung umstrittenes Leitmerkmal für minerogenetische Forschungen dar. Gelegentlich Besprechungen (11*) haben wir vor schematischer Übertreibung und einer Überschätzung der „minerogenetischen Trachtenreihen“ gewarnt und auf die Möglichkeit verwirrender Konvergenzerscheinungen hingewiesen. Solche können vor allem durch Verunreinigungen zuweilen selbst in minimalen Mengen verursacht sein, wie wir auch den Laboratoriumserfahrungen bekanntermaßen entnehmen dürfen, und nichts ist in dieser Hinsicht komplexer als natürliche Lösungen. (Vgl. auch (204)).

In dem durch die Studien über die künstlichen anomalen Mischkristalle bereits erarbeiteten Erfahrungsmaterial über Kristalltrachtbildung ist die wegweisende Hilfe des Experiments für das Naturstudium enthalten. Die umfangreichen Darlegungen im Trachtkapitel des Abschnitts A ließen die große Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten erkennen.

P. GAUBERT (131) verallgemeinerte seinerzeit aufs schärfste die Erfahrungen an künstlichen Anfärbungen. Kalkspat zeigt bei Kristallisation aus reiner wässriger Lösung das Grundrhomboeder; alle anderen natürlichen Trachten sollen daher auf fremde Beimengungen, nicht nur „Lösungsgenossen“ zurückgehen. Die abweichende Tracht des Dolomits von Teruel, Aragonien beruht nach ihm auf kleinen Mengen CaSO_4 . Reiner Bleiglanz mit {001} hat schlechte Detektorwirkung im Gegensatz zu unreinem von der Tracht {111}, ebenso reiner Pyrit {111} gegenüber dem unreinen {001}. (Im gleichen Zusammenhang machte GAUBERT auch aufmerksam auf Trachtunterschiede von Rubin und Saphir!) Veranlaßt durch die beschriebenen Ergebnisse mit Bleinitrat in Methylenblau-haltigen Mutterlaugen, schloß GAUBERT (123) einmal sogar, daß die charakteristische Streifung der Würfelflächen des Pyrits auf Lösungsgenossen zurückgehe.

Ein einfaches kleines Beispiel möge hier noch Platz finden.

H. VATER (399) hat Kalkspat aus CaSO_4 -haltigen Calciumbikarbonatlösungen künstlich gezüchtet und die entstehende Kristalltracht studiert. Während man aus reiner Lösung stets nur das Grund-

rhomboeder erhält, tritt dieses mit steigender Menge der SO_4 -Ionen mehr und mehr gegen steile Rhomboeder zurück, die anscheinend sogar ständig an Steilheit zunehmen. Der beobachtete Schwellenwert lag sehr tief, bei etwa 0,00025 g-Mol/l. Das scheint ganz dem Naturvorkommen zu entsprechen. So beschrieb F. HELLER (162) Kalkspat aus fränkischen Höhlen, steile Rhomboeder mit kleiner Basis, die wie die Mutterlaugen an Ort und Stelle einen geringen SO_4 -Gehalt analytisch zeigten, der auf Gips verrechnet wurde. Die Tracht wurde in Übereinstimmung mit VATERs Ergebnissen diesen Fremdionen zugeschrieben. Auch VATER selbst fand übrigens an einem seiner Produkte analytisch (SO_4)“.

Die Erwähnung des roten Rutil und der gefärbten Zinnsteine hat bereits die Bedeutung der anomalen Mischkristallbildung für das Problem der diluten Mineralfärbungen herausgestellt (K. SPANGENBERG u. A. NEUHAUS, a. a. O.). Als solche wollte dabei R. BRAUNS (41), der darin nur C. DOELTER folgte, diejenigen homogenen Fremdfärbungen verstanden wissen, die ihre Existenz einer nicht-isomorphen, „intermolekularen“ Beimischung verdanken. Eine derartige scharfe begriffliche Scheidung wäre nur zu begrüßen, ist aber schon angesichts vorhandener Übergänge und der in so vielen Fällen herrschenden Unsicherheit über die Ursachen einer allochromatischen Färbung praktisch kaum durchführbar und auch, wie die derzeitig einschlägigen Lehrbücher schon zeigen, nicht recht durchgeführt. Eine bestimmtere positive Anschauung über die Art der Erzeugung einer wenigstens nicht durch isomorphe Beimischung bedingten Farbe vertraten vorher schon A. PELIKAN und O. MÜGGE, die sie in Beziehung zur anomalen Mischkristallbildung setzten.

Das Thema der Mineralfremdfärbung kann hier nur in einem kleinen Sektor kurz behandelt werden; auch ist größte Beschränkung hinsichtlich des Schrifttums gewählt. Als bekannt darf vorausgesetzt werden, daß für Mineralien in vielen Fällen eine Entscheidung über die Ursachen der Anfärbung nicht leicht, ja häufig noch offen ist, wenn auch mehr oder weniger begründete Ansichten im einzelnen immer bestehen. Dies hat eine Anzahl ganz bestimmter Gründe, die, vielfältig aufgezählt, nicht im einzelnen besprochen zu werden brauchen. Es sind Fragen des chemisch-analytischen Nachweises, der Zuordnung bei bekannter Anwesenheit mehrerer Beimengungen, der Unsicherheit über die Art des Einbaus im Wirtgitter, des Mangels exakter spektroskopischer Nachweise wie auch exakter Daten über die Absorption über große Wellenlängenbereiche.

Bedenken wir schließlich die Bestrahlungswirkungen, für die seit längerem ein stetig vermehrtes qualitatives Material vorlag,

das erst in neuester Zeit durch zahlreiche physikalische Messungen auf einen exakten Boden gestellt ist. Dabei können diese Wirkungen sowohl die Gitterbausteine selbst betreffen wie auch die molekular oder kolloiddispers verteilten fremden Stoffe, oder diese wirken mindestens durch ihr Vorhandensein gitterauflockernd¹⁾.

Derartige sekundäre Verfärbungen eines vorher ungefärbten Kristallgitters gehen uns hier nichts an. Als typisches Beispiel sei nur des Rauchquarzes gedacht, dessen Farbe nun auf in ihrem Ladungszustand durch die Bestrahlung geänderte Bausteine, nämlich ungeladene Si-Atome, sei es des Gitters selbst, sei es angeblich eingeschlossener Silikatkomplexe zurückgehen soll, wobei über die Art der Einschließung der letzteren wohl keine abschließende, begründete Anschauung besteht. Die auffälligste Erscheinung war wohl immer die mit der rhythmischen Schichtung von R- und L-Quarz nach dem Rhomboeder verbundene selektive Amethystfärbung. R. BRAUNS (42) gab der Überzeugung Ausdruck, daß die Lösungsgenossen, für die er die Färbung an sich verantwortlich machte, schon bei dem rhythmischen Aufbau haben mit wirksam sein müssen. In der Tat, wie der Mechanismus der Färbung nun sei, ob mit oder ohne Bestrahlungswirkung, ohne einen Fremdstoff ist die Erscheinung hier wohl nicht zu verstehen, da nicht einzusehen wäre, daß sich reinen Strahlungseffekten gegenüber die Gitterbausteine der Rechts- und der Linkssubstanz unterschiedlich verhalten sollten²⁾.

Auch spätere sekundäre Färbungen, die auf einen Sammlungsprozeß dieser photoelektrisch wirksamen „Farbzentren“-Bausteine zu

¹⁾ H.-J. BORN (37, 152) beschrieb u. a. Beobachtungen über einen derartigen Einfluß auf Verfärbungserscheinungen bei Blei-haltigen Alkalihalogeniden. Die Beweglichkeit der betroffenen Gitterbausteine und ihr Sammlungsvermögen schienen erhöht. Merkwürdigerweise befand BORN diese Wirkung als nicht recht in Einklang stehend damit, daß die wirksamen Fremdpartikel nach Art anomaler Mischkristalle, also gitterbedingt und gitterkraftmäßig am Rand gebunden, eingebaut sind.

²⁾ Zusatz während der Korrektur. Eine neue Lösung zur Amethystfrage bahnte eine inzwischen erschienene Arbeit von W. TROMMSDORFF (N. Jb. Min. Beil.-Bd. 72 A, 464; 1937) an. Nach diesen Untersuchungen mittels der quantitativen Spektralanalyse, angeregt durch eine Vermutung von V. M. GOLDSCHMIDT, scheint Amethyst im Gegensatz zu allen anderen, auch dilut gefärbten Varietäten von Quarz nicht völlig reine Kieselsäure zu sein, sondern ein Mischkristall, der etwas BPO_4 (für Si_2O_4), mit bis zu $\frac{1}{10}\%$ B_2O_3 , beigemischt enthält. Eine Anzahl physikalischer, insbesondere optischer Eigenschaften, nur empfindlich genug untersucht, erwiesen sich doch als deutlich charakteristisch und in den Maßzahlen von denen für reine SiO_2 verschieden. — Es ist die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier, in Analogie zum Rauchquarz, aber doch anders, um entsprechend veränderte Gitteratome B bzw. P handle. Dabei sei die Violettfärbung auf kolloidale Flockung — in Analogie zum blauen Steinsalz — zurückzuführen, während die gelbe Citrinfärbung auf „feinerer Verteilung als freie Atome“ beruhe. Das oben angeschnittene Problem ist aber auch damit noch nicht gelöst.

gröberen kolloiden Partikeln zurückführbar sind, wie es vom blauen Steinsalz bekannt ist und wie es künstlich in den sog. additiven Verfärbungen auch nachgeahmt werden kann, kommen hier weiter nicht in Frage. Über alles dies vergleiche man etwa bei H. LORENZ (a. a. O.).

Wohl beeindruckt durch die bekannten Erscheinungen an den Wölsendorfer Fluoriten hat man immer wieder die Fluoritfärbung auf kolloidale Ausscheidungen, etwa von Ca-Teilchen, infolge Bestrahlungswirkung radioaktiver Substanzen zurückgeführt (vgl. H. STEINMETZ (358), letzte zusammenfass. Lit. bei H. HABERLANDT (148)). STEINMETZ hielt eine sensibilisierende Wirkung für notwendig und ließ sie von den Sulfid-Oxydeinschlüssen, ursprünglich gelartig eingeschlossen, ausgehen, sofern diese Verunreinigungen nicht etwa schon selbst Farbträger seien. Auch kann man sie sich selbst als Träger der erregenden Aktivität vorstellen. Hierauf weisen auch einige spätere Beobachtungen von H. HABERLANDT (148) hin.

Besonders häufig sind ja hier zonare Färbungen (vgl. 148), die auch keinen Kontakt mit sichtbaren Einschlüssen haben. Neuerdings gaben H. HABERLANDT und A. SCHIENER (148) nun, allerdings ohne weitere Nachweismöglichkeit, der Vermutung Ausdruck, es möchte sich um solche rhythmisch niedergeschlagene Einschlüsse handeln, wie sie nach dem Bauprinzip anomaler Mischkristalle von wachsenden Gittern aufgenommen werden. Sie dachten dabei an Pyrit in kristallographischer Parallelstellung und beriefen sich auf die rein nach den Gitterdaten vorhandene zweidimensionale Analogie der (001)-Ebenen. Eine solche ist bisher nicht sicher makroskopisch bekannt, soll nur einmal (1827) erwähnt sein. Die unterschiedliche Gitterbindungsart spricht hier nicht sehr dafür, ebensowenig die häufigen Beobachtungen über die wohl sicher primären Gelbildungen wie auch bei STEINMETZ, l. c.

Beim Flußspat ist häufig eine weitgehende Abhängigkeit der Farbverteilung vom Aufbau nach Anwachsipyramiden zu beobachten. Nach H. HABERLANDT (148) kann man dabei zwei Gruppen von Anwachsipyramidenbau erkennen. Entweder sind die verbreiterten Gratbahnen der „Diagonalzonen“ stärker gefärbt, was mit einer bevorzugten Adsorption an den Kanten in Zusammenhang gebracht werden könnte; oder man sieht gerade umgekehrt farblose derartige Zonen gegenüber im Innern gefärbten Sektoren. Die Diagonalzonen sind dann entweder wirklich ärmer an Verunreinigungen oder letztere „in einer für die Färbung ungünstigeren Verteilung der Teilchengröße enthalten“¹⁾. Weitere Aufschlüsse vermag z. T. die Lumineszenz zu geben (vgl. unten).

¹⁾ Man vergleiche etwa die exakten Absorptionsmessungen verschieden gefärbter Fluorite von J. YOSHIMURA (428). Auch sei an die Messungen der Lichtbrechung von E. A. WÜLFING (427) erinnert.

Daß für eine sichere und eindeutige Erkenntnis der Ursachen einer Fremdfärbung quantitative Absorptionsmessungen notwendig sind, wurde erst spät erkannt und in die Tat umgesetzt (O. WEIGEL (414f)). WEIGEL und Mitarbeiter dehnten dabei die Messungen vom Sichtbaren auch auf das langwellige Ultraviolett aus. Es wurden zugleich Absorptionsspektren von Verbindungen derjenigen Elemente, in Lösung oder kristallisiert, vermessen und zum Vergleich herangezogen, die nach bisheriger Erfahrung als die verantwortlichen Farbträger angesehen waren. Es sind dies dabei für viele Mineralfärbungen, sonderlich die auch unter anderen Gesichtspunkten interessierenden Edelsteinfarben, vornehmlich die schon im Kapitel C 6 aufgefallenen Elemente der Übergangsreihen mit ihren unsymmetrischen, z. T. unvollständigen, labilen Elektronenkonfigurationen, die sich chemisch durch leichten und reichhaltigen Valenzwechsel, optisch durch die Möglichkeit recht verschiedenartiger „angeregter“ Zustände auszeichnen wie Cr, Ti, Mn, auch Fe.

Das Ergebnis der Messungen ¹⁾ scheint dabei für viele Fälle in Übereinstimmung mit den Gesetzen der Kristallchemie für eine durch „isomorphe“ Beimischung verursachte Färbung zu sprechen; d. h. das ionendispers eingelagerte fremde Ion, an beliebigen Stellen das Gitterion ersetzend, ist wirklich der Farbträger. So hielt beispielsweise O. WEIGEL (415) die Absorptionskurven der von ihm untersuchten gefärbten Mineralarten, sonderlich der Granatgruppe, mit mehreren Bautypen von Spektren, für Erzeugnisse isomorpher Komponenten, ohne aber bereits weitergehende Schlüsse daraus zu ziehen. Wenn dabei eine neuere physikalische Theorie nicht mehr die freien Ionen solcher Elemente selbst als Farbträger, sondern das Auftreten einer Färbung an die durch jenen Elektronenschalenbau leicht ermöglichte Bildung von Komplexen gebunden ansieht, so kann dies von uns kaum in dem Sinne in Anspruch genommen werden, daß es sich nun um (molekulardispersen) anomalen Mischkristallbau handelt. Die verschiedenartige Komplexbildung kommt nur durch die jeweils andersartige Umgebung von (umgekehrt geladenen) Gitterionen und ihre Beanspruchung und Heranziehung zu Scheinkomplexen zustande — wobei man dann, mit E. KOLBE (208), von „lockerer Bindung höherer Ordnung“ und von Nebenvalenzbetätigung gegenüber Ionen in 2. Sphäre usw. sprechen mag.

Bei dem Vergleich und der Deutung der Absorptionsspektren sind dabei auch hier die früher geschilderten Grunderscheinungen zu berücksichtigen. Es sind dies die Einwirkung des Grundgitters auf die Eigenabsorption des Fremdlings, die sich in einer Verschiebung und Deformation der gesamten Absorptionskurve äußert, und umge-

¹⁾ Das Methodische bleibe aus Raumgründen ganz unerörtert.

kehrt die Störungen dieses durch ihn. Unter den erstgenannten Effekt gliedert sich ein der merkbare Einfluß gleichzeitig vorhandener anderer eingebauter Fremdbausteine, wobei offenbar die relative Konzentration und die dadurch bedingte gegenseitige mittlere Entfernung der Einbaustellen im Grundgitter eine Rolle spielen. Möglichkeiten und Beispiele diskutierte E. KOLBE (208). Stärkere gegenseitige Beeinflussung der Absorption fand z. B. K. SCHLOSS-MACHER (332) durch seine Messungen an verschiedenfarbigen Spinellen, in denen mehrere vikariierende Ionenarten als Farbträger anzusehen sind: nie tritt eine einfache Addition der farbgebenden Wirkung auf. Vergleiche hellerer und dunklerer Varietäten wiesen ferner noch auf ungeklärte Zusammenhänge mit der Konzentration hin. Die Farbtiefe ging nicht einfach dieser parallel. Unterschiede im Dispersitätsgrad können ja hier nicht in Frage kommen, sofern es sich wirklich, wie unterstellt, um echte isomorphe Mischungen handelt! Es kommt dies doch wohl auf das Problem der relativen Entfernung der Einbaustellen im Gitter und damit das der „Energieisolation“ hinaus!

Daß der Kristallbau des Wirts, m. a. W. Wechsel des Strukturtypus mit dem weiter möglichen Wechsel der K. Z. der Einbaustelle (dem Platz der vikariierenden Ionen) bei den genannten empfindlichen Ionen ganz im Sinne der obigen Bildung „erregbarer“ oder nicht erregbarer „Komplexe“, von bedeutsamem Einfluß sein wird, ist vorauszu- und belegt. Es kommen so sehr reizvolle Erscheinungen zustande, die heute nicht mehr so verwunderlich wie noch vor kurzem bei geringerer Erfahrung erscheinen: ein besonders lehrhaftes Beispiel sind in dieser Hinsicht die durch Chrom verursachten Färbungen.

Der Einfluß des Grundgitters auf molekulardispers verteilte Komplexe oder Moleküle, die auf Grund des Bauprinzipis anomaler Mischkristalle zur Einlagerung gekommen sind, dürfte dem bisher beschriebenen analog sein, sich jedoch quantitativ vermutlich wesentlich weniger stark bemerkbar machen, den Erfahrungen im kürzerwelligen Ultraviolett gemäß. Wird die Verteilung gar gröber dispers, nimmt dieser Einfluß weiter stark ab. Dagegen wird als Faktor für die Beeinflussung der Kurven der Dispersitätsgrad entsprechend der Farbe-Dispersitätsregel nach Wo. OSTWALD und der Kontinuitätsregel von Th. SVEDBERG eingehen (E. KOLBE, a. a. O.).

Über die Möglichkeiten einer Unterscheidung echter und anomaler Mischbarkeit sowie von Dispersitätsgraden, beurteilt nach exakten Absorptionsmessungen, ist nach den bisher vorliegenden Daten noch nichts Sicheres auszusagen (vgl. E. KOLBE, a. a. O.).

Besonders vielseitig sind die Verhältnisse bekanntlich bei dem Element Chrom, das man seit längerem für eine Anzahl von Tonerdemineralien als Farbträger ansieht — nur z. T. war es darin überhaupt analytisch sicher gestellt —, ohne daß alles restlos

geklärt schien. Daß die dem Wirtgitter isomorphe Chromkomponente je nach dessen Charakter eine Farbe von rot (Rubin) über blau nach grün (Smaragd) erteilen kann, ist nach obigem heute verständlich. Es ist der Einfluß des Wirtgitters auf die Verschiebung der Absorptionskurven der Chromkomplexe, nicht wechselnder Oxydationsgrad des Elements. KOLBE erinnert daran, wie auch künstliche Chromkomplexe mannigfaltige Farben aufweisen und hier oft schon bei geringer Änderung der Konstitution starke Farbumschläge beobachtet werden. — PH. VOGEL (401) verglich die Absorptionskurven von smaragdgrüner alkoholischer Lösung von $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und verschiedener Smaragde und stellte Übereinstimmung fest; alle besaßen ein Maximum wenig über 6100 ÅE. VOGEL ermittelte weiter, daß nach allen Messungen (vgl. WEIGEL-UFER, KOLBE (208)) bei den durch Cr grün gefärbten Mineralien das Minimum der Kurve im Sichtbaren ungefähr an der gleichen Stelle bleibt und das Maximum variabel ist, während es bei den rot angefärbten gerade umgekehrt ist. — Auf die Besprechung der wechselnden Färbung der Aluminate verschiedener Kristallsymmetrie (mit verschiedener Stellung des Al im Gitter) (reguläre rot, Alexandrit, rhombisch, mit dem charakteristischen „alexandrit“-artigen Verhalten, monoklines Ca-Aluminat grün) kann nur kurz hingewiesen werden. Auch die β -Modifikation von Tonerde nimmt durch Chromoxydzusatz eine grüne Färbung an (vgl. unten).

Eine andere, bisher allgemein nicht berücksichtigte Seite betrifft die Konzentrationsabhängigkeit einer Fremdfärbung, eine Erscheinung, die bei Mineralien mangels Materials meist nicht weiter verfolgt werden kann. Sie läßt sich gerade im System Al_2O_3 — Cr_2O_3 studieren. Die ältere Annahme, daß Korund durch im bisherigen Sinne „isomorph“ eingelagertes Chromoxyd zur Rubin-farbe gefärbt werde, ist durch die neuen Absorptionsmessungen wohl bestätigt. Spektroskopisch haben übrigens wohl erst G. O. WILD und R. KLEMM (199) das Chrom im Naturstein wirklich nachgewiesen. R. BRAUNS rechnete den Rubin zu den eigentlich „dilut“ gefärbten Substanzen, da das reine Färbemittel grün ist. Dies war so gewiß ein Trugschluß. Jedoch konnte H. MICHEL (258) daran erinnern, daß bei Synthesen mehrfach bei Anwendung größerer Mengen Chromoxyd grüne Korunde erhalten wurden. Diese Erfahrungen sind von CH. W. STILLWELL (361) quantitativ gestaltet. Steigende Chrommengen führten von roten über bläuliche Zwischentöne aufweisende zu rein grün gefärbten erschmolzenen Mischungen: dabei lagen die Konzentrationsgrenzen der Farbe anders bei oxydierenden und reduzierenden Bedingungen. Die Deutung STILLWELLS mittels der Dimorphie der Substanz Cr_2O_3 erscheint uns verfehlt und allen übrigen Erfahrungen unangemessen. Wie unwahrscheinlich ist es kristallchemisch doch, daß zwei Modifikationen des gleichen Strukturtypus, eine rote, dem α - Al_2O_3 näher

stehende, und die grüne, schon als mit Tonerde isomorph bekannte, existieren sollen!

Die ansprechendste Deutung scheint uns die von E. KOLBE (208) versuchte zweite der beiden von ihm als möglich diskutierten: Beschränkte Mischbarkeit mit Mischungslücke bei mittleren Konzentrationen; Mischkristalle mit viel Al_2O_3 sind rot, die mit viel Cr_2O_3 auf der anderen Seite der Lücke sind grün, die bei Zusammenschmelzen in mittleren Konzentrationen zu erwartenden „Gemeenge“, die aber zu einander kristallographisch orientiert sein werden, haben die Zwischenfarben (in Analogie zu Chromialaunlösungen mit Mischungen verschiedener Chromikkomplexe nach seinen Meßdaten!). Wir geben dieser Deutung den Vorzug vor der mittels einer lückenlosen Mischkristallreihe, weil sie mit nachfolgend beschriebenen Erfahrungen in besserer Übereinstimmung steht, ja letztlich diese selbst erst zu rechtfertigen scheint.

Besonders interessant ist die Doppelrolle des Chroms bei der Spinellanfärbung. Es färbt grün bei Spinellen mit Tonerdeüberschuß, rot bei solchen ohne Überschuß; die Farbe bei den ersten ist ein stumpfes Flaschengrün. Es soll dies nach VOGEL mit der dem Al_2O_3 entsprechenden Polymorphie des Chromoxyds zusammenhängen: das reguläre $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ kann mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mischkristalle bilden und färbt dann den Spinell grün. Ergebnisse von Temperversuchen nach Art der von RINNE früher ausgeführten bekräftigen diese Ansicht. Dort, wo sich dabei — am Rande — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausgeschieden hat, ist der Spinell rot geworden (Rubinbildung); sonst ist er grün geblieben. Der Sinn ist klar, die Formulierung vielleicht etwas anfechtbar. Es wäre doch wohl so, daß in dem komplizierteren „Mischkristall“gebäude des Tonerde-reichen Spinells das Cr auch einen Teil des Al vom γ -Typus, d. h. an den diesem zukommenden, von den gewöhnlich von dem R^{III} besetzten abweichenden Gitterstellen, „isomorph“ vertritt und dadurch die dieser Gitterumgebung angemessenen Verzerrungen erleidet, die eben zu der einer makroskopischen Grünfärbung entsprechenden abweichenden Absorption verhelfen nicht anders als in anderen, durch Cr grün gefärbten Strukturen.

Auch spätere Untersuchungen von J. EVERS (98) sind im wesentlichen auf dieser Arbeitshypothese aufgebaut. Sie erbrachten an neuen experimentellen Erfahrungen dabei weiter noch, daß mit steigendem Cr_2O_3 -Gehalt bei sonst gleicher Ausgangsmasse, auch bei $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$, ein Farbwechsel der synthetischen Spinelle von Rot nach Grün eintritt und daß bei hoher Ausgangskonzentration von Cr_2O_3 schließlich Schmelzbirnen mit einem Schichtenbau abwechselnd roter und grüner Anwachsstreifen erzielt werden können, für die der Nachweis gelingt, daß die roten Zonen Chrom-ärmer sind. Eine völlige Klärung des Färbungsproblems bis in alle Einzelheiten hinein scheint aber,

wie auch EVERS erklärt, nicht gegeben. Die Verbindung $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ selbst ist übrigens grün.

Ein Unterschied in der Farbe der durch Chrom angefärbten Strukturen scheint nach allem keinen in der Einbauart, die gleichmäßig ionendispers ist, zur Voraussetzung zu haben. Daß dennoch hier mit anomalen Mischkristallen durchaus gerechnet werden kann, mag aus dem Folgenden entnommen werden.

E. TIEDE und H. LÜDERS (385) haben zwecks Unterscheidung darauf aufmerksam gemacht, daß Natursteine nur fluoreszieren („Rubin-Fluoreszenz“)¹⁾, manche synthetische aber auch nachleuchten. Während die Natur bei dem langsamen Wachstum ihrer Kristalle ideale Mischkristallbildung hervorbringe, gebe die schnelle Bildung beim Kunstprodukt Veranlassung zu größeren Gitterstörungen. Auch die Genannten wollten demgemäß bei der allochromatischen Fremdfärbung zwei Arten unterscheiden, die sie damals auch als „isomorphe“ und „dilute“ bezeichneten. Die erstere gibt wegen der atomdispersen Verteilung der aktivierenden Elemente Fluoreszenz, die andere Phosphoreszenz. Es sind das anomale Mischkristalle.

Andeutungen in dieser Richtung enthalten auch die Überlegungen von E. KOLBE (a. a. O.). Nachdem die Art der durch Chrom verursachten Farbe nicht eindeutig auf die Einbauart schließen läßt, zog KOLBE zum Vergleich Untersuchungen über die linienhafte Emission derselben „Chromphosphore“ heran, die O. DEUTSCHBEIN (84, vgl. 395f.) etwa gleichzeitig angestellt hatte. DEUTSCHBEIN war zu dem Ergebnis gekommen, daß das Leuchten immer nur bei „isomorpher“ Einlagerung in das Grundmaterial Tonerde-haltiger Strukturen zu beobachten sei, und hatte das Vorhandensein der KZ 6 und einer oktaedrischen Anordnung der Liganden erster Sphäre als notwendig damit verknüpft. Auch hier sind natürlich rot und grün fremdgefärbte Kristallarten darunter. Aber nichtleuchtend waren das grüne Ca-Aluminat und der γ -Korund, nach STILLWELL übrigens auch der β -Korund. Das Leuchten des Cr-haltigen Disthens geht bei dessen Umwandlung in Sillimanit (bei hohen Temperaturen) verloren. Für alle diese Fälle nun hält KOLBE die nicht-isomorphe Einlagerung dann für wahrscheinlich; es müßten wohl anomale Mischkristalle sein. — Gemessen an den anderen Erfahrungen, nehmen, wie man sieht, diese Chromphosphore eine auch von DEUTSCHBEIN betonte Sonderstellung ein, die nur aus dem Bau des Atoms verstanden werden kann. Spektraloptisch gesehen, hängen also Farbe der Luminophore und Lumineszenz nicht unmittelbar zusammen. Die linienhafte Absorption und Emission liegen bei rotem Rubin und bei grünem Smaragd im annähernd gleichen Spektralbereich. Ebenso hat durch

¹⁾ Es stehen dem zwar Schrifttumsangaben, doch zumeist ältere, entgegen.

Cr rot gefärbter Spinell und ein solcher mit Überschuß von Al_2O_3 , der grün gefärbt wird, das gleiche Lumineszenzspektrum. Die kontinuierliche Absorption ist also damit nicht gekoppelt. — Bei nicht-isomorphem Einbau würde dann der Dispersitätsgrad der eingebauten Teilchen von Einfluß auf Lage und Verschiebungen des Maximums der Absorption sein!

Das Problem der Färbung der Edelkorunde kann noch nicht als völlig geklärt angesehen werden. Die Angaben des Schrifttums sind keineswegs widerspruchsfrei. Rubinfärbung durch Chrom scheint nach dem Vorbehandelten zwar sicher; doch ist dies noch nicht alles. Stets wird für alle etwas Fe_2O_3 für Al_2O_3 , um 1%, angegeben. Der Eisengehalt soll nach manchen für die Farbgestaltung der Varietäten des Rubins neben dem Chrom von Einfluß sein. Aus der Zwischenstellung der violetten Rubine zwischen Rubin und Saphir entnimmt auch SCHLOSSMACHER diese Bedeutung. Andererseits bezweifelte MICHEL (257) diese auf älteren Analysen beruhenden Angaben, da dort nicht auf Chrom gesucht sei, und erinnerte an die Erfahrung in der Synthese, daß die typische bräunlichorangerote Farbe der Birmarubine nur bei jeglicher Eisenfreiheit erzielt werde. — Bei Saphiren kommt nach den allgemeinen Angaben nun als charakteristisch neben einem Eisen- der Titan gehalt hinzu. Paragenesen von Saphir mit Titanmineralien erscheinen wichtig. Nach dem Vorgang von KLEMM und WILD (200) wird die blaue Färbung als eine wahrhaft dilute angesehen. Die Färbung ist hier bekanntlich oft wolkig, fleckig, ja zonar; es sind ultramikroskopisch kolloide Teilchen festgestellt, wobei die Farbe mit kleiner werdender Teilchenzahl von Blau über Grün nach Gelb geht. Australsaphire mit blauen und grünen Zonen unterscheiden sich nach der Teilchenzahl. Spektroskopisch sind Fe, Ti nachgewiesen; farblose Saphire von Ceylon zeigen fast völliges Fehlen von Fe (WILD u. KLEMM)¹⁾. Es wird daher die Mineralart FeTiO_3 „in kolloider Verteilung“ als färbende Ursache angesehen, m. a. W. es sollen typische anomale Mischkristalle mit syngenetischer Gastkomponente vorliegen. Von R. KLEMM ist auch auf die Trachtunterschiede von Rubin und Saphir hingewiesen und somit deren Beziehung zur Färbung und deren Verursachung angedeutet. Leider ist eine eindeutige Verfolgung dieser Zusammenhänge noch nicht ermöglicht gewesen.

¹⁾ Eine von O. WEIGEL (414) aufgenommene Absorptionskurve eines Saphirs von Anakie, Australien, gab bei gewöhnlicher Temperatur keine Ähnlichkeit mit der von Rubinen oder Spinellen. Starke Veränderungen mit der Temperatur — seit längerem ist ein eigenartiger Farbumschlag von Rot in Grün beim Erhitzen bekannt — sind bei den letzteren reversibel. Die einfachen Verschiebungen der Kurven mit der Temperatur ließen den Schluß zu, daß dabei keinerlei wesentliche Veränderungen der färbenden Substanz vor sich gingen.

Nun enthalten ja aber auch Rubine doch Titansäure, oft in beträchtlicher Menge, und zwar in Gestalt der schon seit SORBY 1869 untersuchten orientierten Einschlüsse von Rutil (vgl. S. 417). H. MICHEL (257) wollte u. a. hierauf eine Unterscheidung von Birma- und Siamrubinen gründen: erstere enthalten diese Einschlüsse reichlich, letztere kaum. Fragt man daraufhin, warum denn beim Rubin das Titaneisenerz nicht wie beim Saphir seine Wirkung geltend mache, so könnte vielleicht das Folgende geantwortet werden. Doch bleibt dies unsicher, da alles mit dem noch zweifelhaften Eisengehalt und seiner Menge steht und fällt. Bei der natürlichen Rubinbildung war die Titansäure entweder so gut wie gar nicht oder, gemessen an einem unbedeutenden Eisengehalt, in so großem Überschuß vorhanden, daß sie syngenetisch auskristallisierte und eingeschlossen wurde. Derartige Bildung nimmt wohl auch MICHEL für diese Art Rubine an; nur paßt das durchgehende, nicht sektorenhaft gebundene Auftreten dieser Kriställchen ebenso wie das Durchsetzen durch Zwillingslamellen noch nicht recht zu dieser These und müßte nach üblicher Vorstellung eher für eine Entmischung sprechen, sofern man nicht unter den im Trachtkapitel in (A) entwickelten Gesichtspunkten eine kritische Prüfung versucht. Sollte für den letztgenannten Fall die primäre Mischkristallbildung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ti}_2\text{O}_3$ auch ein möglicher Ausweg für eine Deutung sein? (Für die benannten Rubinarten sind übrigens auch Unterschiede im Fluoreszenzlicht bekannt.) Ein Teil wird sicher primär sein; denn es werden neben größeren Rutileinschlüssen immer gesondert die feinen Nadelchen samt den röhrenförmigen Hohlräumen genannt. Die endgültige Klärung hängt offensichtlich eng mit ungelösten minerogenetischen Spezialproblemen über die Verteilung und Wanderung von Elementen der fraglichen Lagerstätten zusammen.

Ob schließlich die von E. KOLBE (a. a. O.) geäußerte Ansicht über die Farbe des Saphirs einen Ausweg zeigt, ist noch nicht entschieden. Nach seinen Messungen schreibt er sie einem Ferro-Ferri-Komplex zu, wie er z. B. typisch an etwas oxydierten Vivianiten auftritt, in Verbindung, d. h. gegenseitiger Beeinflussung mit der dem Element Titan eigentümlichen Absorption. Die gegenseitige starke Beeinflussung dieser beiden, die Maxima und Kurvenverlauf der Absorption des Saphirs liefert, spricht dabei für ein „Eingehen“ des Ti in jenen Komplex. Das bedeutet die Annahme eines titanomagnetitartigen Komplexes als färbend wirkenden Einschlusses; wegen der in optischer Hinsicht den Metallen nahestehenden Eigenschaften des Titanomagnetits wird eher an den ähnlichen $(\text{Mg, Fe}) (\text{Al, Fe}^{\text{III}}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ gedacht¹⁾. Unterschiede in der Farbe

¹⁾ In dem Vorkommen von Bo Ploi ist die paragenetische Verknüpfung von Saphir und Titanomagnetit direkt nachgewiesen (WEIGEL).

gingen dann sowohl auf solche des Titangehalts wie auch des Dispersitätsgrades zurück.

Als gemischten Typus nannte K. SCHLOSSMACHER (32*) die violetten indischen Saphire. Sie sollen Chrom neben dem blauen Pigment des eigentlichen Saphirs enthalten.

Rubin wird teilweise als weniger **hart** als Saphir angegeben. Es ist bisher nicht untersucht, ja nicht beachtet, ob diese Angabe im Sinne der im Kapitel über Härtungserscheinungen angestellten Beobachtungen und Überlegungen und somit eines Beweises für den behaupteten Charakter des Saphirs als eines anomalen Mischkristalls zu bewerten ist.

Es seien diese Ergebnisse dann weiter verglichen mit dem in einer wichtigen Arbeit von E. TIEDE und H. LÜDERS (385) niedergelegten Erfahrungsmaterial aus dem Laboratorium. In α - Al_2O_3 (Korund) eingebaute Ionen R^{++} , die eine isomorphe Kristallstruktur aufzubauen vermögen, liefern als so entstandene Mischkristalle allein Momentanleuchten (Fluoreszenz). Platin und Mangan ergeben demgegenüber in Tonerde typische nachleuchtende Phosphore. Besonders lehrreich ist das Element Titan, das im Temperaturbereich der Präparationsmethode dieser Produkte neben Ti_2O_3 auch etwas TiO_2 ergibt. Das entsprechende Präparat zeigt typisches Nachleuchten wegen der nach Art anomaler Mischkristalle eingelagerten Titansäure TiO_2 . Erst langes Erhitzen in mit TiC beladenem Wasserstoff führt das Präparat in den reinen Mischkristall über, wobei es die Eigenschaft des „Phosphors“ einbüßt, nur in Kathodenstrahlerregung schön weinrot fluoreszierend. Dies ist gewiß von Bedeutung für die Erkennung der Farbgebung natürlicher und synthetischer Saphire. Auf die interessanten Beziehungen von Gitterdaten und Bandenausdehnung bei den Fluorophoren — es drückt sich ein symbater Gang von Bandenbreite und Δa sowie Δc , d. h. Gitterlängendifferenz in Å, der isomorphen Gitter Al_2O_3 und R_2O_3 aus — kann nur kurz hingewiesen werden.

Sei anschließend noch der diluten Färbung des Brookits gedacht, für den schon P. GROTH und F. HESSENBERG von verschiedenen Lokalitäten, neuerdings W. ARNOLD (8) vom Maderaner Tal Sanduhrbau beschrieben. Hier sind die Anwachspyramiden von {001} und {021} gefärbt, {011} und {122} ziemlich rein. Die der Arbeit beigegebenen Abbildungen lassen auf zeitweise Trachtunterschiede auf Grund wechselnder W.G.-Verhältnisse schließen und dabei ähnlich komplizierte Färbeverhältnisse, wie im Trachtkapitel beschrieben, erkennen. Röntgenspektroskopisch ergab sich in gefärbten Teilen Anreicherung von Fe und Nb. Dies läßt einerseits an das gleiche Pigment Fe_2O_3 wie vorher, doch auch an die „Trirutile“ der Niobate denken.

Die auffälligen Unterschiede, die R. ROBERTSON und Mitarbeiter in gewissen physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch in den

ultraroten und ultravioletten Absorptionsspektren an zwei „Typen“ von Diamant gefunden haben, sollen nach diesen Untersuchungen nichts mit Verunreinigungen zu tun haben (312).

Die Verknüpfung von Kristallphosphoren mit anomalen Mischkristallen, zu der gewisse Erfahrungen führten, verpflichtet überhaupt den Mineralogen, unter diesem Gesichtspunkt den Lumineszenzerscheinungen der natürlichen Kristallisationsprodukte wieder mehr Aufmerksamkeit zu schenken, allerdings in exakterer Behandlung, als dies bisher geschah. Eine Fülle rein qualitativer Beobachtungen ist da seit langem angehäuft und wird ständig vermehrt. Aber mangels der richtigen Gesichtspunkte ist bei diesen Angaben häufiger nicht genau zwischen Fluoreszenz und Nachleuchten unterschieden; es finden sich kaum genauere Angaben über die Einbauform der sicheren oder (meist) nur mutmaßlichen Fremdkomponente, sofern überhaupt Überlegungen über die Ursache angestellt sind. Meist handelt es sich in der Tat wohl nur um einfache Fluoreszenz. Von der Angabe vieler Einzelheiten kann abgesehen werden.

Als frühe Arbeiten auf diesem Gebiet seien die Untersuchungen von E. ENGELHARDT (96) und A. POCHETTINO (293) eigens hervorgehoben. Aus Neuerem sei zunächst erinnert an den auf diesem Wege auch erfolgten Nachweis von Uran in Skapolithen (H. HABERLANDT und A. KÖHLER (147)), der nach V. M. GOLDSCHMIDT als ein Abfangen von U^{+4} für Ca^{+2} gedeutet wird. Geochemisch liegt der Fall sonst wohl noch weniger geklärt; die Skapolithe entstammten sowohl pegmatitischen als Kontaktvorkommen. A. KÖHLER und H. LEITMEIER (203 b) berichteten über die Sulfate ABX_4 , A. KÖHLER und H. HABERLANDT (202) über die Apatitgruppe, letzterer auch über Scheelit, über den reiche ältere Literatur mit Erkenntnis über Seltene Erden-Bestände existiert¹⁾; H. und K. KREJCI-GRAF (216) führten auch Fluoreszenz bei verschiedenen Mineralien auf „isomorph“ eingelagerte, „deformierte“ Ionen zurück, L. H. BORGSTRÖM (36) die finnischen Kalkspäte auf ebensolche schwerer Metalle.

Nach A. SCHLEEDE-A. GRUHL (328) ist übrigens das Mangan der Träger der Lumineszenz im Zinksilikat. — Auch H. und K. KREJCI-GRAF (216) befinden die roten Ultraviolettfluoreszenzen von Kalkspat und Dolomit als dem Mn zugehörig. Vielleicht ist es in der Zink-

¹⁾ Man erinnert sich dabei der von ZAMBONINI (429) betonten „Isomorphie“ der Kristallarten vom Typus Scheelit und der entsprechenden Salze seltener Erden der chemischen Formel $R_2(BX_4)_2$: sie muß von der Art des GOLDSCHMIDTSchen Typus CaF_2-YF_3 sein, wobei die gleichen Fragen zur Diskussion stehen über die Homogenität solcher „fester Lösungen“, wie sie früher eingehender besprochen sind!!

blende von Tsumeb (H. MORITZ (261)) auch das Mangan; es ergab sich dort

grüne Zinkblende deutlich		braune Zinkblende sehr stark
„auf Grund spektralanalytischer Orientierung“		
0,1 — 0,05 %	Cu	0,5 — 0,1 %
0,05 — 0,01 %	Mn	0,1 — 0,05 %
1,0 — 0,5 %	Cd	> 1 %

Erinnert sei an die Fluoreszenz im Filterultraviolett bei Zinkblende und Willemite von Franklin Furnace, Zinkoxyd von der Königshütte usw.

Die Fluoreszenzen des Fluorits, die altbekannte blaue wie auch die seltenere rote (englischer Vorkommen vor allem) und eine grüne Tieftemperaturfluoreszenz, sind nach den Arbeiten von K. PRZIBRAM und SCHULE (vgl. (298) mit gesammelter Schrifttumsangabe über Einzelheiten) als eine Radiophotolumineszenz anzusehen, d. h. als eine bei Bestrahlung mit Licht erfolgende Fluoreszenz, der eine Anregung, eine Vorbestrahlung mit größeren Quanten, eben die von radioaktiver Materie ausgehende, vorausgegangen sein muß. Diese Wirkung wird wohl fast durchweg von selbst im Fluorit irgendwie eingeschlossenen Mineralartenspuren ausgegangen sein (vgl. hierzu auch wieder die Arbeiten von H. STEINMETZ (358, 359)). Die beobachteten Fluoreszenzbanden gehören, wie man jetzt für sämtliche zu wissen meint, Ionen R^{II} zu, d. h. die Ursache wird einem einfachen Valenzwechsel der Ionen der seltenen Erden zugeschrieben, wobei die „reduzierende“ Wirkung eben von jener Radiumbestrahlung ausgeht und auch sonst bekannt ist. Der Effekt wird offenbar durch die unsymmetrische Umgebung dieser im Fluoritgitter eingebauten diadochen Ionen erleichtert. Hier und da auftretende Linienfluoreszenzen (H. HABERLANDT) gehören den R^{III} an. Als ein Beweis kann auch angesehen werden, daß nach einer Zerstörung durch Ausglühen Radiumbestrahlung diese Fluoreszenzen regeneriert. Das Ergebnis der Untersuchungen wurde mit durch vergleichende Beobachtung synthetischer „reiner“ Präparate RCl_2 und entsprechender „Phosphore“ wie seltene Erden/Alkalihalogenide, $Sa/CaSO_4$ u. dgl. gewonnen. Eine derartige Raumisomorphie kommt ebenso für eine schließlich vielfach (Wölsendorf!) aufgefundene und dem U^{IV} zuzuordnende grüne Fluoreszenz in Frage. — Daß an seltenen Erden reichere Yttrifluorite im unbehandelten Zustand keine, nach Radiumbestrahlung nur eine schwache Thermolumineszenz zeigen, ist nach den früheren Überlegungen verständlich. Fluocerit, wo die Grundsubstanz selbst RF_3 ist, steht, verglichen mit diesen, noch weiter zurück (H. HABERLANDT (147)).

Die Mineralien sind vielfach homogen lumineszierend. Oft mag nicht genauer hierauf geachtet sein. Aber schon ENGELHARDT und POCHETTINO machten Beobachtungen über eine lokale Differenzierung der Lumineszenzfarbe, also die Verteilung der er-

regenden Beimengung. Die Thermolumineszenz von Feldspäten ist nach den Angaben von H. HIRSCHI (168 a) oft in kleinen Pünktchen und Flecken intensiver und langdauernder; er denkt an kleine Einschlüsse und nennt als mögliche Sulfide, Fluorit. Dies wäre eine ganz grobe Erscheinung. Interessanter ist für uns eine gittereigene verschiedene Verteilung. Eine zonare Änderung der Lumineszenzfarbe wird von Kalkspat genannt; auch Aragoniterbsen geben, schon innerhalb optisch differenter Schalen, zonare Farbänderung. Wie von der Farbe ist insbesondere auch von Fluorit zonare Verteilung der Lumineszenz bekannt. An den würflichen Kristallen der Lokalitäten Schlaggenwald und Weardale beobachtete H. HABERLANDT (147) auch eine innerhalb der Wachstumssektoren gesetzmäßig verschiedene Qualität der roten Radiofluoreszenz. Bei denen von Schlaggenwald leuchten besonders die stärker violetten Diagonalzonen (Gratbahnen) im Ultraviolett schon ohne Vorbehandlung schön rot; die zweiten zeigen unbehandelt schwächer leuchtende Eckenteile, die sich trichterförmig nach innen verzüngen, nach Radiumbestrahlung zeigen sie dann rote Fluoreszenz bei gleichzeitiger Blauverfärbung. Die hierin sich ausdrückende Anreicherung seltener Erdionen in den bezeichneten Gebieten steht in Einklang mit früheren Überlegungen. Von einem schottischen Vorkommen (Ballater, Aberdeenshire) beschrieb neuerdings A. RUSSELL (319) besonders schöne zonare Färbung der Fluoritkristalle: violette Würfelchen haben einen grünen oktaedrischen Kern und besitzen im Innern ein „wolkiges weißes Achsenkreuz“, d. h. nicht angefärbte, doch getrübbte Sektorengrenzen. Leider ist nicht gesagt, ob die gute und langdauernde, erst grüne, dann schön violette Phosphoreszenz beim Erhitzen — Fluoreszenz ist äußerst schwach — zonar ist im Zusammenhang mit jenen Farbverteilungen!

ST. KREUTZ (217) machte an dem violetten Apatit von Schlaggenwald die wichtige und interessante Beobachtung, daß Anwachspyramiden verschiedener Kristallflächen eine verschiedene Fluoreszenz besitzen; die von {1010} war gelb, die von {0001} mehr bräunlich-gelb. Ein einziges Exemplar gelblicher Brasilianer Topase soll die gleiche Erscheinung gezeigt haben.

Der Kalkspat von Joplin, Missouri, ist, soweit er gelblich gefärbt ist, durch eine langdauernde Phosphoreszenz ausgezeichnet. Seine Analyse¹⁾ ergibt einen beachtlichen Gehalt an seltenen Erden, unter ihnen zur Hälfte etwa Yttrium, auf das schon W. P. HEADDEN (157) die Phosphoreszenz zurückführte²⁾. Y kann nun be-

¹⁾ Analyse 14 in DOELTERS Handbuch I, 276.

²⁾ Die Einwände von F. PISANI (292) scheinen nicht stichhaltig. Immerhin sind neue gute chemische und optische Analysen dringend erwünscht, auch von den wenigen anderen farblosen, die auch Lumineszenz zeigen (darunter z. B. St. Andreasberg, Derbyshire).

kanntlich Ca sehr gut substituieren; doch ist der einfache „isomorphe“ Ersatz hier in Anbetracht des schwierig zu bewerkstelligenden Valenzausgleichs, etwa auch durch Lückenbildung im Anionenteilgitter, wenig wahrscheinlich. Erinnert man sich der von J. OFTEDAL (281) über die Strukturen von Tysonit RF_3 und der Parisitgruppe gegebenen Daten, wie ich sie schon früher (342) für die Theorie vom Schichtenbau von Doppelsalzen (vgl. S. 405) erfolgreich verwenden konnte, und vergleicht sie mit denen des Kalkspats, so dürfte die Annahme eines Einbaus von Mitgliedern dieser Gruppe in das Kalkspatgitter nach (0001) in Gestalt anomaler Mischkristalle die ungezwungenste Lösung darstellen, somit zugleich die dargelegte Auffassung der Kristallphosphoreszenz bekräftigen. Es sei im Zusammenhang noch darauf hingewiesen, daß in einer größeren Zahl von Kalkspäten, darunter dem Manganocalcit von New Jersey, Fluor in Spuren deutlich nachgewiesen sein soll¹⁾. Dies wäre erneut einer Prüfung zu unterziehen.

Die Thermolumineszenz, das Leuchten beim Erwärmen, ist das Abklingen oder die Zerstörung eines angeregten Zustandes, bei der aufgespeicherte Energie als Lichtenergie schnell abgegeben wird. Man nimmt im allgemeinen an (vgl. (359)), daß winzige Spuren beim Wachstum der Kristalle eingeschlossener radioaktiver Elemente auf Grund der von ihnen ausgehenden Strahlung diesen angeregten Zustand hervorrufen. Deren Lokalisation liegt offenbar in Kristallbaufehlern, die meist chemische sein werden, eingebaute diadoche Fremdionen oder nach dem Bauprinzip anomaler Mischkristalle eingebaute Komplexe usw., können aber sinngemäß auch in ihrem Zustand veränderte gittereigene Bausteine sein. Jene ersteren werden wohl auch „sensibilisierende“ genannt, ein etwas verfänglicher Ausdruck. Jedenfalls liegen dann vollständige natürliche Phosphore vor.

Auch hier kann erst die saubere spektrale Untersuchung und Zerlegung zur Entwirrung kausaler Zusammenhänge und zur klaren Erkenntnis von Fremdkomponenten führen. Die erst jüngst von H. STEINMETZ (359) gegebenen Thermolumineszenzspektren von Fluorit sind noch recht kompliziert und für verschiedene Proben sehr unterschiedlich. Es sind auch Bandenspektren, denen einzelne Linien aufgesetzt sind. Auf Schwermetalle sollen die Banden, auf seltene Erden die Linien zurückgehen. Eine Einzeldeutung ist noch nicht gelungen.

Demgegenüber entwickelte S. IMORI (180, 181) schon detailliertere Vorstellungen. Thermo- und Photolumineszenz (bei Bestrahlung mit Licht kleiner Frequenz) werden an das Vorhandensein kolloid-disperser Teilchen von metallischem Calcium und von Fluor geknüpft gedacht. Eingeschlossene seltene Erden bilden bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ DOELTERS Handbuch I, 279 nach G. JENZSCH (186).

genügend stabile („permanente“) Zentren und werden durch Strahlung hoher Energie (Kathoden-, Röntgen-, γ -Strahlen) erregt. Leichtere Schwermetalle wie Mn, Zn usw. bilden instabile („temporäre“) Zentren; hier gibt es nur Kathodo- oder Radiolumineszenz. Diese Annahme wird durch die Beziehungen von Lumineszenz und Färbung der Fluorite zu belegen versucht. Das Wichtige ist für uns an der Theorie die Beziehungsetzung von Nachleuchten und größeren Teilchen; ja sogar die Intensität und Teilchengröße werden in bestimmtere Beziehungen zu bringen versucht, so wenn beim fortschreitenden Erwärmen mehrere Maxima nacheinander auftreten.

Auch im Kalkspat sollen nach IMORI die Phosphoreszenzzentren kolloide Teilchen von metallischem Ca sein. — Enthält ein Mineral beide der vorher genannten Gruppen von Fremdelementen, so kann die „Kraft“ der Thermolumineszenz oft stark geschwächt oder aufgehoben sein. Daher seien relativ so wenige Calcite thermolumineszierend, da sie als Verunreinigungen immer die Schwermetalle der zweiten Gruppe enthielten. Aber fast immer zeigten sie daher auch gute Kathodo- und Radiolumineszenz. In diesem Sinne findet S. HATA (156) in thermolumineszierenden Kalkspäten (Statistik 10 Proben) bemerkenswert hohe Gehalte an seltenen Erden, den an Schwermetallen $< 0,1\%$.

Charakteristisch soll das Verhältnis $\frac{RO}{R_2O_3}$ sein; je kleiner dieser Wert, um so stärker thermolumineszierend, etwa 20 scheint ein kritischer Grenzwert. — Auch auf die zum Quantitativen beachtlichen Studien von E. IWASE (183) sei hingewiesen.

Für die Lumineszenzerscheinungen des Feldspats wurde von S. IMORI (181) ebenso auf zwei Arten von Zentren zurückgegriffen, Thermolumineszenzzentren, die unter der Einwirkung von γ -Strahlen in geologischer Zeit gebildet sind und unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen nun ausgeleuchtet werden, sowie Photolumineszenzzentren, die erst bei dieser aus dem unangeregten Kristall gebildet werden. Die Phosphoreszenz ist dabei eigentlich auf Chemilumineszenz begründet, indem Reaktionen von freien Atomen des „Aktivators“ und des Grundmetalls mit Sauerstoffionen an Baufehlern angenommen werden; die Anregung beruht dann auf photochemischer Zersetzung.

Daß in manchen Fällen auch gröbere adsorbierte Verunreinigungen, z. B. bituminösen Charakters, als Ursache von Lumineszenzerscheinungen in Frage kommen, sei der Vollständigkeit halber nebenbei festgestellt.

W. WITTEBORG (425) hatte zunächst über die minerogenetische Bedeutung der Lumineszenzerscheinungen bei Kalkspäten berichtet. Er fand, daß die Kalkspäte verschiedener Generation auf Klüften des Elberfelder Massenkalks, die vorher durch ihre Tracht unterschieden und nach der KALBSchen Trachtenreihe genetisch ge-

gliedert waren, sich ebenso durch die auftretende Fluoreszenzfarbe (unter der Hanauer Analysenquarzlampe) unterscheiden lassen. Bei parallelen Fortwachsungen insbesondere konnte so das relative minerogenetische Alter bestimmt werden.

Wiewohl einer Verallgemeinerung des Gedankens nicht abgeneigt, gab WITTEBORG doch zu, daß die bisherigen Angaben über Kalkspäte anderer Fundorte keine sicheren Schlüsse zuließen. In der Tat war das Ergebnis wohl für die große Masse jener nur ermöglicht, weil sie alle einer abgeschlossenen Periode in einer eng begrenzten Provinz angehörten. Gewiß werden die für weltweite Lagerstättentypen typomorphen Mineralien ein ebenso mehr oder weniger gleiches Gefolge seltener Beimengungen besitzen. Das ist schließlich nur der speziellere Ausdruck allgemeinerer und anerkannter geochemischer Gesetzmäßigkeiten. Man wird so ganz gewiß häufiger in den Lumineszenzen eine Gleichheit oder doch weitgehende Ähnlichkeit bei gleichem relativem minerogenetischem Alter erwarten können. Selbstverständlich wird man so finden, daß bestimmte Lokalitäten ihre ganz charakteristische Lumineszenz besitzen, und man wird falsche Sammlungsetikettierungen auf solcher Grundlage in einzelnen Fällen berichtigen können (KÖHLER-LEITMEIER (204)). Bedenkt man jedoch die Feinheiten des physikalischen Phänomens der Leuchterregung und das wechselnde Spiel der doch einflußreichen zufälligen, spurenweisen Verunreinigungen und anderer Faktoren, so wird man so wenig eine sichere Gesetzmäßigkeit erwarten wie eine eindeutige Beziehung zur Kristalltracht (vgl. auch K. OBENAUER (278) über Kalkspäte aus der Idar-Obersteiner Mandelsteinprovinz). Beispielsweise fanden so A. KÖHLER und H. LEITMEIER (203 a) für den Kalkspat von PŘIBRAM die umgekehrten Leuchtverhältnisse wie WITTEBORG für Elberfeld; St. Andreasberg zeigte zwar eine Beziehung von Lumineszenz und Tracht, es war aber keine Altersbeziehung erkennbar. Überhaupt sind ja seit ENGELHARDT (1912) die Angaben über Kalkspat widerspruchsvoll.

So ging denn St. KREUTZ (217) fraglos viel zu weit, wenn er allgemein behauptet, etwa bei Kalkspat den Fundort aus der Lumineszenz erkennen zu können, oder wenn er eine Einteilung der europäischen Fluoritvorkommen allein nach der Intensität der Lumineszenz in sechs Gruppen vorschlagen zu können meint.

Gewisse Beziehungen von Lumineszenz und Minerogenese in allgemeinen Zügen ergaben sich bei Fluorit, nur liefern sie keine neuen Erkenntnisse, sondern bekräftigen nur das aus bisheriger geochemischer Forschung Erschlossene. Die genannten Linienfluoreszenzen fanden sich durchweg nur in Fluoriten, die in Beziehung stehen zu sauren magmatischen Restlösungen, und auch die Bandenfluoreszenzen, entweder sogleich im Naturzustand, oft erst nach dem Glühen, sind charakteristisch für hochtemperierte Fluorite, doch auch für be-

stimmte alpine Vorkommen (Statistik von H. HABERLANDT (147)). Hydrothermale Fluorite und solche in Sedimenten zeigten keine Linien und, mit wachsender Entfernung vom Eruptivgestein, im allgemeinen eine Abnahme der Stärke der Thermolumineszenz (HABERLANDT, HEGEMANN und STEINMETZ (160)). Interessante Unterschiede in den relativen Konzentrationen der Bestände seltener Erden, wie sie aus der Statistik der Spektren bereits hervorgehen, sind im einzelnen noch nicht ausgewertet (vgl. 298).

Eine Verallgemeinerung, daß, je näher dem liquidmagmatischen Stadium, um so stärker eine Thermolumineszenz, ist nicht zulässig. Erste Behauptungen von HEGEMANN-STEINMETZ waren in dieser Hinsicht, vielleicht mißverständlich, optimistisch. Es würde dann eine belegte, möglicherweise geochemisch verständlich zu machende Einschränkung von vornherein zu machen sein: Mineralien basischer Magmenkristallisation zeigen keine oder sehr geringe Lumineszenz dieser Art. So sprechen auch KÖHLER-LEITMEIER klar aus, daß die ursprüngliche Absicht nicht erreicht sei, nämlich die, diese qualitativen Erscheinungen für relative Altersbestimmungen allgemeingültig ausnützen zu wollen.

b) Geochemische Anwendungen

Die einzelnen mineralchemischen Probleme münden in den größeren Rahmen geochemischer Betrachtung. Die Andeutungen über die minerogenetische Bedeutung der Kristalltracht und möglicher Zusammenhänge mit anomaler Mischkristallbildung führen auf allgemeinere geochemische Fragestellungen.

In seinem interessanten und geistreichen Buche über Geochemie macht W. J. VERNADSKY (400) auch Bemerkungen über die für die Gesteine der Erdkruste sehr bedeutungsvolle Materie „im dispersen Zustand“, der auch für die „geochemische Migration“ der Elemente in der Lithosphäre eine wichtige Rolle zufällt. Hinsichtlich des Zustandes, in dem sich diese atomaren Spuren der verschiedensten Atomarten befinden, beschied sich VERNADSKY damals mit dem Hinweis auf die fast völlige Unkenntnis desselben. Zum Vergleich wurden auch die LENARDSchen Phosphore herangezogen, in denen diese atomaren Spuren mit Hilfe der Lumineszenzerscheinungen einwandfrei nachgewiesen werden könnten, von denen aber auch behauptet ist, daß diese Stoffe „am Aufbau des Kristallgitters nicht teilnehmen“. So soll es nach VERNADSKY allgemein sein: die Spuren stehen in keiner gesetzmäßigen Beziehung zu den betreffenden Mineralien und Gesteinen. Es handelt sich nach ihm im ganzen um „Erscheinungen freier, nicht zu Molekülen gebundener Atome . . ., deren elektrische Ladungen sich ändern und die sich mitunter (oder auch dauernd) im Zustand der Veränderung befinden“.

Besonders charakteristisch erscheint dieser disperse Zustand VERNADSKY für eine ganze Gruppe von Elementen, die er geradezu die „dispersen Elemente“ nennt. Er unterscheidet hier noch zwei Untertypen. Die einen, zu der beispielsweise Li, Rb gehören sollen, geben nur in tieferen Zonen der Erdkruste Verbindungen; diese werden an der Erdoberfläche, in der Biosphäre zersetzt, die Elemente können hier keine neuen, vadosen Mineralien bilden. Die zweite Gruppe mit J, Br bildet nur vadoso Mineralien; in der eigentlichen Lithosphäre soll sie sich nur in geringen Spuren ohne jegliche Beziehung zur chemischen Konstitution der Mineralien finden.

Hier soll nun nicht der Kreislauf dieser Elemente interessieren, auf den VERNADSKY vor allem mit gewichtigen Gründen die Aufmerksamkeit der Forschung lenkt. Wir wollen die unbefriedigende Feststellung über die Unkenntnis des jeweiligen Auftretens der Elemente zum Ausgangspunkt nehmen, soweit es die anorganischen Anteile der Erdkruste und -oberfläche betrifft.

Die moderne Kristallchemie und Kristallstrukturerforschung haben grundsätzlich eine Anzahl von Möglichkeiten aufgezeigt, wie Vorhandensein von Elementen in „Spuren“ in Kristallgittern erklärt werden kann. Es liegt nur die gewiß in vielen Einzelfällen noch ungelöste Aufgabe vor, sie jeweils in die Ordnung der gegebenen Systematik einzureihen. — Wir haben im Abschnitt A 10 die Möglichkeiten des Eingehens fremder Elemente in Kristallstrukturen unter wachstumsgenetischem Gesichtspunkt zusammengestellt und verglichen. Es waren auch im engeren Sinne kristallchemisch nicht bedingte darunter.

Mit den modernsten Fortschritten der analytischen Wissenschaft stellt man nun immer nur wieder fest, daß eine Verfeinerung der Methoden dazu führt, mehr und mehr chemische Elemente in Mineralien „dispers“ nachzuweisen. So kommen J. und W. NODDACK (273 b) zu dem begreiflichen Gedanken von der „Allgegenwart“ der chemischen Elemente. Jedes Element besitzt danach eine Grenzkonzentration („mineralische Allgegenwartskonzentration“), in der es in allen Mineralien vorhanden ist. J. NODDACK (273 a) weist dann insbesondere auf die Bedeutung hin, die eine restlose Erfassung dieses dispersen Verteilungszustandes für eine zukünftige rationelle Metallgewinnung für die Zwecke der menschlichen Technik und Kultur besitzt.

Ist man vielleicht auch nicht mit den Formulierungen dieser Forscher einverstanden, die nun die Form des Auftretens in den Mineralien betreffen, so wird man doch mindestens zugeben müssen, daß kristallchemische Gesetzmäßigkeiten offenbar nicht restlos das Vorkommen bestimmen. Wir bringen die disperse Verteilung, so wie VERNADSKY und auch die NODDACKS sich das vorstellen, diese Art des nach ihnen völlig unbestimmten Eingeschlossenseins, soweit

solche Spuren sieht nicht überhaupt intergranular verbergen, mit der adsorptiven Einschließung zusammen. Solche bilden dann also chemische Lockerstellen.

Aber die Kristallchemie bestimmt etwas anderes, und dies sind die von V. M. GOLDSCHMIDT aufgefundenen geochemischen Gesetzmäßigkeiten, die sich unter den Begriffen der geochemischen Tarnung und des Abfangens von Fremdelementen, insbesondere von sog. seltenen, und unter dem Gesichtspunkt der Isomorphiebeziehungen (vgl. Teil I) vereinigen ließen. Es ist gewissermaßen die geochemische Anwendung des HAHNSchen Fällungssatzes. Beispiele für die verschiedenen Formen des Abfangens und der Tarnung hier noch zu nennen, erübrigt sich nach den diesbezüglichen Darlegungen in diesen Fortschritten (140).

Die früher vorgenommene sinngemäße, der Bildung anomaler Mischkristalle entsprechende Erweiterung des Fällungssatzes läßt fragen, ob es nicht auch hierzu geochemische Anwendungen gebe. In der Tat läßt sich Derartiges nachweisen.

Dieses neue Prinzip geochemischer Tarnung in anomalen Mischkristallen wurde zuerst gerade für eines der dispersen Elemente VERNADSKYS, für das Jod, herangezogen (H. SEIFERT (II, 148)). Wenn man nämlich nicht auf die Ziffer der mittleren dispersen Verbreitung sieht, sondern die Frage stellt, ob und wo Anreicherungen vorhanden sind, gewinnt das Problem ein anderes Gesicht. Dann zeigt sich, daß es viele Hinweise auf eine viel bestimmtere Art des Vorkommens dieses Elements in Kristallgittern gibt, die der Mineraloge der unbestimmten und unbestimmt begründeten Angabe sicher vorzieht. Es wird, mit anderen Worten, der Bereich bloß adsorptiver Einschließung auf Grund kristallchemischer Erwägungen eingeschränkt.

Es scheint kein Zufall, daß die geochemische Bedeutung der anomalen Mischkristallbildung vornehmlich auf dem Gebiete sedimentbildender Vorgänge austritt. Abfangen und Tarnung auf Grund von Mischkristallbildung spielen hier, wie auch V. M. GOLDSCHMIDT zugibt, nicht die beherrschende Rolle wie in der Geochemie der magmatischen Vorgänge. Wichtig werden hier auch andere Ioneneigenschaften, wie sie sich im Zusammenwirken vorstellungsmäßig nach G. H. CARTLEDGE (1928) in dem Begriff des Ionenpotentials herausarbeiten lassen, wobei für uns die Erscheinungen komplexbildender Vorgänge gerade von Belang und Bedeutung sind.

Für das Element Jod, in dieser Hinsicht ein Musterbeispiel, war keineswegs zu behaupten, daß die vielfach angenommene (primäre oder sekundäre) Adsorption (? elementar oder als Ion) oder Bindung an Einschlüsse, also als „Verunreinigung“, sei es als leicht lösliches Alkalijodid oder als schwerlösliches Jodid von Schwermetallen, für

den diffusen Gehalt vieler Gesteine und Böden nicht in Betracht kommen. Doch ließen sich eine Reihe bestimmter mineralischer Anreicherungsörter gegenüber der angegebenen mittleren Konzentration von $10-5\%$ der dispersen Verteilung ausfindig machen. Weiter ließ sich dann zeigen, daß für die meisten von ihnen ein geordneter Einbau als Jodverbindung auf Grund der strukturellen Vorbedingungen mindestens äußerst wahrscheinlich, wenn nicht ganz sicher ist; sei es nun, daß dies bereits primär bei der Abscheidung der betreffenden Wirtminerale geschah, sei es erst auf Grund sekundärer Vorgänge, bei denen aus diffundierenden Lösungen zugeführtes Jod gefällt wird, vielleicht z. T. nur die anreichernde Umlagerung eines vorher allgemein fein verteilten Zustandes (im Sinne VERNADSKYS) darstellend. Die Anreicherung des Jods z. B. in Kupfermineralien wie Rotkupfererz und gediegen Kupfer, kann in Form von Jodid des Schwermetalls plausibel mit Gitterdaten und daraus ableitbaren Verwachsungsgesetzen verstanden werden. Die einfache und an sich richtige Bezeichnung als eine beginnende Pseudomorphosenbildung auf Grund chemischen Umsatzes, wie er im Prinzip auf gleichen Lagerstätten gelegentlich auch zur Bildung der fraglichen Jodide als selbständiger Mineralindividuen führt, wird dabei der Eigenart dieser Anreicherung, zurückführbar auf die Affinität dieser Schwermetalle zum Jod, als eines weltweiten geochemischen Typus nicht voll gerecht. Das darüber hinausgehende Charakteristikum dieser und der nachfolgenden „Jodfallen“ liegt wiederum darin, daß durch die Reaktion an den Grenzflächen, äußeren oder sekundären inneren, Atom für Atom das Jod als Schwermetalljodid gebunden wird angesichts Konzentrationen im Außenmedium, die weit unter dem Löslichkeitsprodukt für die Verbindung liegen.

Bei Wulfenit ist ein Eingehen von KJO_4 nach der Analogie der Gitterdaten wahrscheinlich. Die auffällige Anreicherung von Jod im Glimmer unter den pegmatitischen Mineralien wurde in Analogie zu den regelmäßigen Aufwachsungen von Alkalijodid auf Glimmer (Teil II, S. 336) auf die Einwachsung submikroskopischer Alkalijodidkriställchen zurückgeführt. Hierbei mögen K-Simultanebenen eine Rolle spielen.

Besonders interessant ist die wirtschaftlich wichtige Jodspeicherung im Chilesalpeter. Hier ist das Jod ausgezeichnet getarnt. Unter Bezugnahme auf die Befunde von K. SPANGENBERG über das Zusammenkristallisieren von KJ und $NaNO_3$ wurde ein primärer Einbau des Jods in Jodidform im Salpeter angenommen. Im Verlauf von sekundären Umkristallisationen wird unter den in der Salpeterwüste herrschenden oxydierenden Bedingungen das zunächst abgefangene Jodion offenbar in Jodat¹⁾ übergeführt. Als solches muß es den Ort

¹⁾ Die Betriebsanalysen wie auch die bestimmter Rohprofile zeigen das Jod stets vornehmlich als Jodat, in nur kleiner Menge daneben auch als Jodid.

der Tarnung gewechselt haben; petrographische und kristallchemische Gesichtspunkte sprechen dafür, wie im einzelnen wieder in (II, 148) nachgewiesen wurde. Mit größter Wahrscheinlichkeit wird es im Verlauf dieser Prozesse als hydratisches Natriumjodat in Steinsalz nach dem gleichen Bauprinzip getarnt. Dies wäre experimentell-synthetisch noch einmal zu überprüfen.

Die Salpeterlagerstätte beherbergt einen eigenartigen Genossen des Jods, die durch die gleichen Oxydationsvorgänge entstandene Perchlorsäure, bekanntlich ein für die Salpeterwerke betriebstechnisch beachtlicher Begleiter von im Mittel unter 1 %. Auch die Perchlorsäure ist dort getarnt. Das Kaliumperchlorat in seiner wesentlichen Menge als im Natronsalpeter nach Art anomaler Mischkristalle orientiert eingebaut anzunehmen, wird durch Kristallisationsexperimente gemischter Lösungen und durch kristallchemische Überlegungen in gleicher Weise nahegelegt (II, 148).

Durch den Nachweis von Blei in den deutschen Kalisalzlagern, der zuerst 1932 von O. HAHN (150), wenn auch zunächst ohne richtige kristallogenetische Deutung, erfolgte, und durch die weitere Aufklärung des Verhaltens von Blei gegenüber auskristallisierenden Alkalihalogeniden (vgl. S. 283) war ein weiteres sehr wichtiges Beispiel für diese Art geochemischer Tarnung gegeben. Mit ihm sind wichtige geochemische und geologische Fragestellungen neu angeschnitten bzw. ihrer bisher vergeblich versuchten Lösung nahegebracht. Einmal ist die geochemische Überlegung in ihrem Wert sehr bestärkt, daß nämlich Blei auch als Isotop RaD und als letztes Umwandlungsprodukt des Urans, als Uranblei im radiumhaltigen Meerwasser vorhanden sein müsse und somit in den Kristallisationsrückständen des eingedunsteten Zechsteinmeeres zugleich stark angereichert und aufgespeichert würde. Die Aufgabe, nachzuweisen, daß das Blei aus Salzlagerstätten Uranblei von niedrigerem Atomgewicht ist, muß allerdings noch gelöst werden.

Synthetische Versuche (H.-J. BORN (37)) ergaben, daß im Gegensatz zu den Alkalichloriden sowohl Gips und Anhydrit als auch Carnallit und Kainit höchstens „adsorptiv“ gebundene Spuren von Blei bei der Kristallisation aufnehmen. Die Untersuchung der entsprechenden Mineralien der Salzlager hatte Ergebnisse, die in Übereinstimmung mit den qualitativen Vorproben, wenn auch nicht ganz mit den daraus abgeleiteten Erwartungen standen. Steinsalz ergab im Durchschnitt 0,1—0,2 mg Pb/kg Salz, allerdings die geologisch älteren Proben eher weniger als jüngerer Salz aus dem Carnallitlager. Sylvinit enthält im Durchschnitt etwas mehr Blei als Steinsalz. Carnallit ist praktisch bleifrei; ermittelte Gehalte gehen auf einwandfrei festgestelltes, eingelagertes Steinsalz zurück.

Um auf die geochemische Seite des Problems einzugehen, so weist der Gehalt der ausgeschiedenen Salze an Blei auf eine recht niedrige Konzentration des Meerwassers daran hin. Dies mußte als unangemessen empfunden werden, da ja die Flüsse dem Meere ständig wie andere Schwermetalle so auch Blei zuführen. Schon V. M. GOLDSCHMIDT hat aber früher angenommen, daß alle diese Metalle in ihrer Hauptmenge dem Meer bereits wieder, also vor Auskristallisation jeglichen Salzlagers, durch Sorption an dem Schlamm der tonigen Verwitterungsprodukte und der Eisenhydroxyde entzogen würden. Damit stimmen Befunde von G. VON HEVESY überein, der im Ozeanschlamm hohe Pb-Gehalte (10^{-4} bis 10^{-5} g/g) fand.

Die Bleianreicherung bei der Kristallisation müßte im Fortgang der Salzabscheidung eine Verarmung der Lauge ergeben haben; dementsprechend sollte man mit abnehmendem Alter bei den Salzen das gleiche finden. Dies ist nach den allerdings nicht übermäßig zahlreichen bisherigen Daten nicht der Fall. Man sah sich daher zu der Annahme einer steten Bleizufuhr (Zuflüsse vom Lande) genötigt. Die wider Erwarten große Menge Bleis im sekundären Sylvin wurde durch Mitwirkung von Grundwässern bei der Umlagerung von Kainit bzw. Carnallit gedeutet.

Unerklärt war bisher der zuerst von J. STRUTT (1908) bestimmte und von F. PANETH und K. PETERS (1929) bestätigte, auffällige Heliumgehalt der Salzlager. Die Feststellung des Bleigehalts gab nun nach O. HAHN einen Weg zur Lösung des Problems. Aus dem langlebigen, anomal eingebauten Bleiisotop RaD entsteht Polonium, daß als α -Strahler Helium liefert und schließlich inaktives Uranblei 206 gibt. In den Salzen muß also Helium enthalten sein; seine Menge hängt ab von dem ursprünglichen Gehalt der Lösungen an RaD.

Danach sollte zwischen Blei- und Heliumgehalt eine gewisse Parallelität bestehen. Dies ist nach den Prüfungen der Salze auf Heliumgehalt (F. PANETH) für den Sylvin nicht der Fall. Ein Radiumgehalt wie der des heutigen Meeres (10^{-11} g Ra/l Meerwasser) würde nur soviel Einbau von RaD ermöglichen, daß das daraus gebildete Helium der Menge nach um 4 Zehnerpotenzen niedriger läge als die im Mittel für den Sylvin gefundene (Steinsalz hat etwa 100- bis 1000mal so wenig). Da man wohl nicht zu der Annahme greifen kann, daß der RaD-Gehalt der damaligen Meere ein so viel höherer gewesen sei, so mußte man sich nach anderen Quellen für die Herkunft des Heliums im Sylvin umsehen. Diese wurden in Tiefenwässern gefunden, die sich an der Metamorphose der Salzlager seit ihrer Entstehung unablässig betätigten. Bestimmungen des Radiumgehalts von Grundwässern aus ölhaltigen Lagerstätten, zunächst aus Rußland durch W. VERNADSKY und Mitarbeiter, später auch für die Wässer der norddeutschen Öl- und Salzlager (153) (38) lassen in der Tat auf einen RaD-

Gehalt solcher Wässer aus der Auslaugung von Gesteinen schließen, der dem Heliumgehalt des Sylvins größenordnungsmäßig entspricht. Im ganzen wäre damit zugleich der bisher unverständliche Befund erklärt, daß der zweifellos aus Carnallit entstandene sekundäre Sylvin nicht nur nicht bleifrei ist, sondern sogar einen höheren, dabei zugleich stark schwankenden Gehalt an Helium hat als das Steinsalz. Steinsalz von Staßfurt, das ausnahmsweise hohen Heliumgehalt zeigt — es ist zugleich blaues, verfärbtes —, stammt in der Tat von Verwerfungs-klüften, die ein Eindringen von Thermalwässern begünstigen, und ist auch sekundär; primäres, von späteren Einflüssen angeblich unberührtes Salz enthielt wirklich verschwindend wenig Helium.

Schließlich ist daran zu erinnern, daß manche der bisher zur „Isomorphie“ gerechneten Fälle des Abfangens von Elementen gemäß unseren Überlegungen in diesem ihrem Charakter mindestens anzweifelbar geworden sind. Während, wie dies wirklich in Silikatstrukturen geschieht, ein Einbau von Sr^{++} an Stelle von K^+ möglich ist, wenn eine entsprechende Anionensubstitution zwecks Ladungsausgleichs erfolgen kann, würde das Eingehen in sehr einfach gebaute Salzstrukturen wie KCl oder KNO_3 (VERNADSKY) folgerichtig besser nach Art dessen von Pb in die Alkalihalogenide zu verstehen sein. Da nun aber in den K -Salzen des sedimentären Kreislaufs kein eigentliches Abfangen größenordnungsmäßig zu erkennen ist, so meint man (275) angesichts der geringen Zahl wirklich eintretender Ionen — es sind im Sylvin etwa 1 Sr auf 5 Millionen K — mit einem gelegentlichen einfachen Ionenersatz „schon allein auf Grund der Unregelmäßigkeiten, die der Gitterbau normalerweise aufweist“, auszukommen. — In I, S. 123 wiesen wir schon auf Fälle von Tarnung nach dem GRIMMSchen Bautypus hin wie auch auf den Übergangscharakter, der sie mindestens auszeichnet. Hierher wäre dann wohl auch der neuerdings aufgefundene Phosphorsäuregehalt der Zirkone (296) zu stellen.

4. Werkstoffprobleme der Metallkunde

Im Jahre 1911 machte A. WILM die ersten Beobachtungen an Aluminium mit geringen Mengen fremder Zusatzmetalle, daß durch Lagern oder eine geeignete Temperaturbehandlung der abgeschreckten Legierungen sich verbesserte technische Eigenschaften, die sich in erhöhten Werten der Festigkeitsgrößen und der Härte ausdrücken, erzielen lassen. Aus diesen Erfahrungen wurde bekanntlich das Duralumin entwickelt: eine üblich angegebene Zusammensetzung ist Aluminium mit 3–4% Kupfer, etwa 0,5% Magnesium, 0,25–1% Mangan. Jene Entdeckung und das auf sie gegründete Patent waren der Ausgangspunkt für die „große Mode“ der Metallkunde. Sie lenkten einerseits die Wissenschaft zu einer gründlichen Erforschung dieser

eigenartigen, mit der natürlichen oder künstlichen „Alterung“ verbundenen „Vergütung“ hin, deren mehr oder weniger vorläufige Ergebnisse in den früheren Abschnitten bereits kurz dargelegt sind. Dieser Vorgang war als eine „Entmischungerscheinung“ im weiteren Sinn erkannt. Und darin liegt nun die Bedeutung der anomalen Mischkristalle für die Metallkunde. Der Kristallograph muß erkennen, daß hier für den metallischen Bindungszustand die zwar sekundär entstandenen Analoga desjenigen texturellen Aufbaus vorliegen, die er auf dem Gebiete anderer Bindungszustände zuerst herausgearbeitet und mit diesem Namen belegt hatte, deren erste, vorbereitende Stadien hier für die technisch gewünschten Wirkungen von besonderer Bedeutung sind.

Man kann hieraus Folgerungen ziehen und das Verständnis für die vielfach in ihrem Wesen noch unerforschte Beeinflussung des Gefüges und der Eigenschaften anderer Werkstoffmaterialien durch oft minimale Verunreinigungen auch im unbearbeiteten Gußzustand herleiten. Man kann auf die offenbar weitergehende Bedeutung dieses Bauprinzips von „Mischungen“ als wertvoll für diese Wirkungen hinweisen. Es ist damit der Praxis, in der sich alle Fortschritte im Legierungswesen auf die Vergütungsfragen konzentrieren, der Weg zu weisen zu dem Ziel, die Wirkung bestimmter Zusätze zum Nutzen dieses Fortschritts vorausbestimmen zu können, wenn auch für jedes vorgegebene System in den technischen Einzelheiten, wenn auch in einer durch solche Erkenntnisse systematisch gelenkten Weise, der richtige Bedingungskomplex immer neu gefunden werden muß.

Für die klare Erkenntnis von Zusammenhängen ist es vielleicht nicht belanglos, das Folgende ausdrücklich festzustellen. Wenn man die Temperaturabhängigkeit von Eigenschaften eines Metalls untersucht, so ist ersichtlich, daß derartige Ausscheidungsvorgänge bei sinkender bzw. Lösungsvorgänge bei steigender Temperatur eine scheinbare Unstetigkeit in den Eigenschaftskurven mit sich bringen. Solange man auf den Reinheitsgrad nicht achtet, können dadurch falsche Auffassungen über die Existenz allotroper Modifikationen entstehen. Dies ist wohl in der Tat früher hier und da geschehen (vgl. 9*).

Nachdem die Grundlagen der Erscheinung bereits erläutert sind, liegt uns hier nur noch ob, einige Ergänzungen in mehr technischer Hinsicht zu geben, soweit sie von allgemeinerer Bedeutung sind.

Selbstverständlich ist es nicht gleichgültig, ob es sich um eine einfache Legierungsphase handelt oder noch andere fremde Beimengungen vorhanden sind, m. a. W. ob man aus dem binären System ins ternäre Feld usw. hinübergeht. Gegenüber den beim Studium der Anlaßwirkungen oben herangezogenen Systemen Cu—Ag und Cu—Al, bei denen das Ausscheidungsprodukt einmal ein Misch-

kristall des Systems, beim anderen eine Verbindung (CuAl_2) ist, lagen auch schon beim Duralumin komplexe Verhältnisse vor. Hier ist das Mg der Träger der Veredelung, die auch für andere ähnliche Legierungen fortentwickelt wurde. Legierungen mit sogar 2–9% Mg konnten so durch Verwendung reinerer Ausgangsstoffe verbessert werden (Duralanium). Bei höherem Mg-Gehalt machen sich aber schon gewisse Eigenschaftverschlechterungen in anderer Hinsicht geltend (z. B. interkristalline Korrosion). Hier haben also Ausscheidungen bereits schon wieder schädliche Wirkung! (G. SACHS (320)). Es ließen sich weiter manche Fälle namhaft machen, wo für eine Vergütung die Anwesenheit einer dritten Komponente geradezu Vorbedingung ist. Die Effekte sind dann besonders stark, da im vorbereitenden Stadium eine Sammlung mehrerer Atomgruppen zu erfolgen hat.

Neben der Gruppe der sämtlich ziemlich hochqualifizierten Legierungen von Aluminium seien dann von Kupferlegierungen insbesondere die Berylliumbronzen hervorgehoben, an denen zuerst von G. MASING und Mitarbeitern (251) sehr eindeutige Ergebnisse erhalten wurden. Hier erzielte man Festigkeiten bis zu 130 kg/mm^2 bei Härten bis 400 Brinell-Einheiten. Die hohe elektrische Leitfähigkeit, die übrigens z. T. bei bereits wieder fallender Härte infolge Übervergütung weiter steigt (vgl. auch S. 348), sei besonders erwähnt. — Schließlich erwähnen wir noch die ternären Si-haltigen „Corson“-Legierungen.

Im Constructal sei eine Legierung genannt, bei deren Vergütung das Grundmetall (Al) nicht an der „wirksamen“, zur Ausscheidung gelangenden Verbindung (MgZn_2) beteiligt ist. Es sind rund 7 Gew.-% dieser Verbindung im Al enthalten (vgl. G. WASSERMANN (407)).

Auch Eisenlegierungen sind im bisherigen Sinne alterungsfähig; Vergütungsvorgänge können hier, wie schon kurz besprochen, zugleich durch die Untersuchung magnetischer Eigenschaften aufgeklärt werden. Da bei den Legierungen mit offenem γ -Feld die dem α -Eisen zugehörige Löslichkeitslinie durch die γ/α -Umwandlung (Perlitlinie) unterbrochen wird, kann eine Vergütung nur unterhalb deren Temperatur erfolgen. Daß die Kristallarten Fe_3C , Fe_4N usw. hier die auszuscheidenden sind, ist kaum mißzuverstehen. Die Möglichkeit einer Vergütung steigt aber nur bis zur maximalen Sättigung des α -Eisens an C beispielsweise ($\sim 0,04\%$ C), weiterhin fällt sie ab (W. KÖSTER (206)) (9*).

Im Typus abweichend ist die Stahlhärtung. Zwar liegt ihr ein eutektoider Zerfall, der des γ -Eisens (Austenits) in α -Eisen (Ferrit) und Zementit, zugrunde. Man nennt dies häufiger auch „Spaltvergütung“ gegenüber der früheren eigentlichen Ausscheidungsvergütung. Aber die starke Abhängigkeit des Ergebnisses der Kristallisation von

den Arbeitsbedingungen, das schon kurz gestreift ist (vgl. Abb. 16), führt meist zu einer anderen Auffassung. Die eigentliche „Härtung“ beruht hier nicht auf dem normalen Ablauf, sondern auf der durch geeignete Bedingungen erzielten Ausbildung und möglichst weitgehenden Erhaltung des Zwischenzustandes des Martensits. Praktisch erscheint das als starke „Unterkühlung“ der γ - α -Umwandlung und Verhinderung der Karbidkristallisation. Interessanterweise vermindern (nach 9*) Einflüsse, die dieser Unterkühlungsfähigkeit entgegenwirken, auch die Härte: als Keime wirkende fremde Einschlüsse (nichtmetallische, wahrscheinlich Graphit), besonders aber und erklärlicher Weise ungelöste Zementit-, auch Ferritreste werden genannt. Auf Einzelheiten der verschiedenen Theorien zur Stahlhärtung kann nicht eingegangen werden¹⁾. — Nur eines muß noch berührt werden. Manche sehen im Martensit auch ein heterogenes Gemenge, und zwar von Ferrit und sehr hoch dispersem Zementit, und leiten aus diesem Verteilungszustand die hohe Härte her. Dies wäre nicht nur (9*) eine vermittelnde Vorstellung zwischen beiden Härtungstypen, sondern geradezu die Subsummierung auch der Stahlhärtung unter die erste Gruppe. E. PIWOWARSKY (9*) verspricht sich weitere Aufklärung von denjenigen Arbeiten, die sich mit „Komplexbildung“ zwischen den ionisierten Atomen in Legierungen, etwa im vorbereitenden Stadium der Entmischungen, worauf die Ergebnisse magnetischer Messungen deuten sollen, beschäftigen (J. DORFMAN (87), vgl. auch U. DEHLINGER (81 b)).

Die erfolgreiche Analyse eines komplexen Vergütungsvorgangs, und zwar von Stahl infolge Kohlenstoff- und Stickstoffausscheidung, gelang früh W. KÖSTER (206). Hier konnte aber die Auflösung durch gleichzeitige magnetische Messungen gefördert werden. Die magnetische Alterung beruhte wesentlich auf der Stickstoffausscheidung. Es zeigte sich aber deutlich die hemmende Wirkung des zweiten Fremdstoffs (C) auf den Ablauf einer Vergütung durch den einen (18*). Der Vorgang ist weniger einfach als bei einem gleichzeitig an Cu und an C übersättigten Eisen (9*, 18*): hier scheidet sich jede Komponente beim Anlassen unabhängig voneinander ab und gibt demgemäß ihr eigenes Härtemaximum — das dazwischenliegende Temperaturintervall ist groß. Sprechen zwar auch die verschiedenen Eigenschaften verschieden an, wie wir sahen, so ist doch der obige Befund nur ein warnender Hinweis darauf, irgendwelche gemessenen Änderungen zu voreilig auf die vorbereitete oder erfolgte Ausscheidung einer bestimmten Phase und damit auf ein sie veranlassendes Fremdelement zurückzuführen, und daran alsbald praktische Folgerungen zu knüpfen. Das Ergebnis ist also insofern von allgemeiner Lehrhaftigkeit, als es auf die Bedeutung von Verunreinigungen hin-

¹⁾ Vgl. in (9*), (10*), F. WEVER (Z. techn. Phys. **15**, 148; 1934).

weist. Der Gehalt eines Werkstoffs an ihnen kann nicht genau und sicher genug bekannt sein, um vor unangenehmen Überraschungen infolge einer übersehenen Nebeneinwirkung in der Praxis geschützt zu sein.

Es entspricht nur der allgemeinen Erfahrung einer Wirkung von Gitterstörungen, daß eine stattgehabte Kaltverformung von ausscheidungs-fähigen Legierungen die Ausscheidung begünstigt. Bei den sog. knetbaren Al-Legierungen wird sogar eine gründliche Durcharbeitung durch Walzen oder Pressen der gegossenen Blöcke als notwendige Vorbedingung einer vollen Vergütung bezeichnet: hierher gehört beispielsweise das Lantal (94 % Al, etwa 4 % Cu, etwa 2 % Si). Bei einem solchen Vorgang können dann für den Kristallographen sehr reizvolle, vom Techniker nicht ausgewertete Bilder im Anschliff entstehen. Unmittelbar nach der Verformung nicht sichtbare Gleitlinien können gewissermaßen „entwickelt“ werden: erst punktförmige, schließlich nadlige bis leistenförmige Ausscheidungskörperchen entstehen bei genügend lange fortgesetztem Arbeitsgang und zeigen ihren vornehmlichen Ansatz an diesen Störlinien an. Ein derartig lehrhaftes Bild gab W. KÖSTER (206) von einem Thomasstahl mit 0,021 % N (vgl. G. TAMMANN (18*), Abb. 302). Erstens liest man dort ab, daß die Nitridkörperchen orientiert dem Wirtgitter eingelagert sind: zweitens zeigt sich, daß ihre Einlagerungsebene eine andere als die Gleitfläche ist. Messungsergebnisse liegen nicht vor.

Eine gewisse Bedeutung hat die Härtung von Goldlegierungen z. B. auch für die zahnärztliche Kunst, wo derartige, meist 18-karätige Legierungen für Klammern und für Regulierungsapparate zur Korrektur anomaler Zahnstellungen benötigt werden. Vielfach wird dort die Härtungsmöglichkeit noch mehr unbewußt dadurch ausgenutzt, daß nach dem Glühen oder Löten die Abkühlung verzögert und damit die größere Härte und Elastizität des gehärteten Zustandes erzielt wird.

In der Schmuckwarenindustrie soll die Vergütung von Goldlegierungen bisher kaum Eingang gefunden haben, weil keine unmittelbare Nötigung zu bestehen scheint und die geringe etwa erforderliche Härtung durch andere kleine technische Mittel bereits erreicht zu werden vermag.

Für die genannten Anwendungsgebiete sind indes manche wissenschaftliche Untersuchungen, die sich auf den Einfluß weiterer Beimengungen auf die Cu—Au- oder Ni—Au-Legierungen beziehen, keineswegs wertlos. J. SPANNER und J. LEUSER (356), deren Mitteilung wir auch die obigen Angaben verdanken, besprachen das Ergebnis solcher Versuche für Silber und Aluminium. Bis zur hohen Verdünnung von 840 Ag soll danach die prozentische Härtesteigerung die gleiche bleiben. Demgegenüber hat Al einen schädlichen Einfluß:

hier sinkt diese schon bei recht geringen Zusätzen — untersucht wurde nur bis zu 3% Al — schnell stark ab.

Das magnetische Verhalten heterogener Ausscheidungsgefüge bzw. ihrer Vorstadien hat für die Technik eine große Bedeutung gewonnen (vgl. 9*, 34*).

Für gewisse Zwecke, so für Dauermagnete, werden magnetisch harte Materialien, d. h. solche großer Hystereseschleife, von großer Koerzitivkraft und hoher Remanenz, gebraucht¹⁾. Da nach Früherem das Vorhandensein einer breiten Hystereseschleife gebunden ist an Inhomogenität bzw. Gitterstörungen, so war früher der Weg zur Herstellung von Dauermagnetstählen allein die martensitische Stahlhärtung u. ä. Heute erscheint ein anderer Weg praktisch erfolgreicher, die Benutzung von im Sinne einer Vergütungstheorie aushärtbaren Legierungen.

Voraus einige Bemerkungen über die wissenschaftlich so hochinteressanten HEUSLERSchen Legierungen (seit 1899), bei denen gänzlich unmagnetische Komponenten ein ferromagnetisches Material ergeben. Allerdings besitzen diese neben der erzielten hohen Koerzitivkraft eine recht geringe Remanenz und erlangten daher keine große praktische Bedeutung, wiewohl ihre Untersuchung gerade zur Aufklärung der Abhängigkeit des Ferromagnetismus von der Konstitution besonders viel beigetragen hat. Es sind Mangan-Kupfer-Aluminium-Legierungen. Nach Abschrecken von Temperaturen über 600° C sind sie sämtlich unmagnetisch: beim Anlassen tritt dann der Ferromagnetismus auf. Er wurde einer Verbindung Cu_2MnAl zugeschrieben; das Maximum der Magnetisierbarkeit fand sich stets bei 25% Al. Neuere Untersuchungen (O. HEUSLER (164)) wollen zeigen, daß die ältere Auffassung modifiziert werden muß (vgl. 33*, 34*); das Grundgitter der Legierungen entspricht der genannten Zusammensetzung und besitzt eine doppelte Überstruktur, die Manganatome lagern sich in das geordnete Cu_3Al -Gitter (einfache Überstruktur) nochmals geordnet ein, der Ferromagnetismus hängt von der Herstellung völliger Ordnung ab, jede Fehlordnung setzt ihn zahlenmäßig herab. In den Zwischenzuständen hat man es wohl mit lokalen Ausscheidungen, also typischen anomalen Mischkristallen zu tun. Ganz analog ist es mit Cu_2MnSn in dem ternären System dieser drei Elemente. Von besonderem Interesse ist demgegenüber die Feststellung von E. FRIEDERICH und A. KUSSMANN (112) an den Platin-Chrom-Legierungen, die zwischen 7 und 20 Gew.-% Cr ferromagnetisch, beiderseits paramagnetisch sind. Ungeordnete Mischkristalle und geordnete Überstrukturphase PtCr_3 sollen beide nur paramagnetisch sein, während der Ferromagnetismus gerade an Übergangszustände ge-

¹⁾ Als Maß der Brauchbarkeit dient das Produkt beider Größen.

bunden sein und mit Annäherung an die Überstruktur von PtCr_3 abnehmen soll.

Aushärtbare Legierungen ergeben magnetisch harte Werkstoffe bei geeigneter thermischer Behandlung. Sie ließen sich herstellen auf der Basis des Eisens, ob das Zusatzelement selbst magnetisch ist oder nicht, wobei ein hoher Anteil des letzteren gewählt wurde bei großer Übersättigungsmöglichkeit der α -Mischkristalle. Es waren praktisch fast C-freie Co—W- bzw. Mo-Stähle mit 10—20 % W, Mo und $< 15\%$ Co (W. KÖSTER u. a.). Ein Vorteil ist, daß die magnetische Konstanz nicht durch Erwärmung leidet. Bei älteren Magnetstählen, die ein metastabiles, martensitisches Gefüge hatten, veränderten sich die magnetischen Eigenschaften durch Erwärmen. — Als unerreicht galten bisher in Größe der Koerzitivkraft und Alterungsbeständigkeit die MK-Stähle nach MISHIMA, z. T. in Deutschland verbessert, die hohe Ni- und Al-Gehalte des Eisens aufweisen. Meßinstrumenten- und Lautsprecherbau haben von dem hier erzielten höheren Energieinhalt Nutzen. Bei solchen bestätigten übrigens R. GLOCKER und Gen. (139) die früher erläuterten Beziehungen von hoher K.Kr. und Sammlungsstadium der Ausscheidung durch entsprechend gekoppelte röntgenographische und magnetische Aufnahmen und Messungen. Schließlich gelang HONDA und Mitarbeitern (vgl. 175) die Herstellung von Magnetstählen hoher K.Kr. und besonders hoher Remanenz an Eisen-Kobalt-Nickel-Legierungen durch ausscheidungsfähige Zusätze (8—25 % Titan).

Auch die anomalen Eigenschaften neuer magnetischer Werkstoffe, der sog. „Isoperme“ (M. KERSTEN (198), O. DAHL und J. PFAFFENBERGER (74)), interessieren in diesem Zusammenhang. Es handelt sich hier um ausscheidungsfähige ferromagnetische Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen. Bei ihnen sollen während der Kaltbearbeitung gerichtete Ausscheidungen entstehen; diese sollen eine magnetische „Vorzugslage“ quer zum Kraftlinienfluß (im Sinne der BECKERSchen Theorie der Magnetisierungskurve) im Werkstück ergeben und so die extrem kleine Remanenz, die für die gute Stabilität maßgebend ist, bedingen. Technische Bedeutung haben diese Stoffe als Material von Pupinspulenkernen der Fernsprechkabel, deren früheres Material magnetisch nur verhältnismäßig geringe Stabilität besaß. Neuere Versuche zeigten hier aber auch noch weitere verwickelte, noch nicht aufgeklärte Zusammenhänge zwischen Kaltverformung, Struktur und Entmischung. Bemerkenswert war dabei, daß die Remanenz durch verschiedene Werkstoffbehandlung z. T. beliebig zwischen 0 und 100 % der Sättigungsmagnetisierung geändert werden konnte, also gerade sehr hohe Remanenzbeträge erreicht. Durch andere Untersuchungen von DAHL und PFAFFENBERGER deutete sich wiederum anderes an, die Möglichkeit der Erreichung der Isopermeigenschaften ohne

Ausscheidungsfähigkeit. Dies würde nicht mehr in unseren Bereich fallen.

Auch für die Fragen der metallischen Korrosion und des Korrosionsschutzes sind bekanntlich Fremdstoffgehalte von entscheidender Bedeutung. Es ist nachgewiesen, daß dabei ein großer Unterschied je nach der Art des Auftretens des Fremdstoffs im Gitter vorhanden ist.

Bei Mischkristallbildung sind maßgebend die gegenseitige Stellung der Elemente in der Spannungsreihe, ferner die Konzentration. Natürlich ist das Verhalten temperaturabhängig (Platzwechsel durch Diffusion!). Hinsichtlich der Schutzwirkung sei an die Untersuchungen über Resistenzgrenzen (Teil I) erinnert. Unerwartete Wirkungen sind aber bekannt: E. PIWOWARSKY (9*) führt Beispiele an, wo die Korrosionsneigung durch Zusatz edlerer Elemente wie umgekehrt der Schutz durch unedlere gesteigert ist.

Hat man es demgegenüber mit submikroskopischen Einlagerungen nach Art anomaler Mischkristalle zu tun, so ist die Regel eine gesteigerte Korrosion wegen der stattfindenden Lokalelementbildung (hierüber vgl. eine kurze Zusammenfassung in 11*). Das besagt aber noch nicht, daß nicht schließlich eine solche sich bei Mischkristallbildung weit nachteiliger auszuwirken vermöchte: insbesondere ist dies bei technischen Eisenlegierungen bekannt gegenüber dem Vorhandensein edlerer heterogener Kristallarten beschränkter Löslichkeit (Karbide, Phosphide). Kupferzusätze zu Weicheisen und Stahl von rund 0,3–0,6 % erhöhen sogar den Korrosionswiderstand bis um 50 %. Doch ist dies nur für atmosphärische Einflüsse, nicht für Unterwasserkorrosion gesichert¹⁾.

Schlufswort

Der mit seinem III. Teil nunmehr abgeschlossene Bericht enthält nach wesentlichen Vorarbeiten über echte Mischkristalle, regelmäßige Verwachsungen von verschiedenen Kristallarten und über die hauptsächlichsten Ergebnisse neuerer Forschungen zur Adsorption (in den Teilen I und II) eine auf kristallstruktureller Grundlage ruhende molekularkinetische Theorie und Systematik der anomalen Mischkristalle, deren Anschauungen z. T. neu sind. Hinsichtlich dieser neuen Ergebnisse muß auf die Formulierungen in den Einzelkapiteln verwiesen werden. Hingewiesen sei nur eigens auf den erweiterten Fällungssatz und die Gedanken zu einer Theorie der Phosphoreszenz. Es ergab sich auch die Anbahnung einer allgemeinen Lösung des Problems der Kristalltracht. Der große Anteil unserer kristallgenetisch

¹⁾ O. BAUER, O. VOGEL und C. HOLTHAUS, Mitt. Materialprüfung. Sonderheft 11 nach E. PIWOWARSKY (9*).

interessanten Mischgebilde an allen natürlichen und künstlichen Kristallisationsprodukten erwies die Bedeutung ihres Studiums für Fragen angewandter Wissenschaften und der Technik.

Im Laufe der Vorarbeiten zu dem Bericht wurden in Jahren zahlreiche experimentelle Prüfungen vorgenommen und manche noch unveröffentlichte Beobachtungen über anomale Mischkristalle gemacht, die in den Einzelheiten nur z. T. berücksichtigt sind. Für Ausführung von Einzeluntersuchungen teils kristallgenetischer und präparativer Natur, teils mikroskopisch-optischer möchte ich auch an dieser Stelle danken den Herren S. VON GLISZCZYNSKI und Dr. W. HEINTZE. Der I. G. Farbenindustrie, Hauptlaboratorium, bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die Überlassung zahlreicher Farbstoffproben. Der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung (Notgem. d. Dtsch. Forschg.) habe ich zu danken für die Zurverfügungstellung eines großen Polarisationsmikroskops.

Schriftenverzeichnis zu Teil III

- 32*. M. BAUER-K. SCHLOSSMACHER, Edelsteinkunde. (3. A.) Leipzig 1928.
- 33*. R. BECKER u. R. LANDSHOFF, Magnetismus I. Die Physik **3**, 91—108; 1935.
- 34*. A. KUSSMANN, Konstitutionsforschung mit magnetischen Verfahren. Teil I. Dia- und paramagnetische Messungen. Z. Metallkde. **25**, 259—266; 1933. Teil II. Ferromagnetische Messungen. Ebenda **26**, 25—33; 1934.
- 35*. H. SCHNEIDERHÖHN-P. RAMDOHR, Lehrbuch der Erzmikroskopie. 2. Band. Berlin 1931.
- 36*. H. SEIFERT, Geologische Thermometer. Dies. Fortschr. **14**, 167—291; 1930.
- 37*. A. SMEKAL, Elektrophysik der Festkörper. 1. Die Physik **4**, 1—17, 173—192; 1936.
- 38*. R. TOMASCHEK, Optik und Elektronik fester und flüssiger Stoffe. Die Physik **2**, 33—46; 1934.
1. N. AGEW, M. HANSEN u. G. SACHS, Entmischung und Eigenschaftsänderungen übersättigter Silber-Kupferlegierungen. Z. Phys. **66**, 350—376; 1930.
2. W. AHRENS, Über einen Fall der fraktionierten Fällung von Sulfiden. Die Quecksilbersulfid-Cadmiumsulfid-Trennung. Dissert. Leipzig 1933.
3. H. L. ALLING, Perthites. The Amer. Mineralog. **17**, 43—65; 1932.
4. G. AMINOFF u. B. BROOMÉ, Strukturtheoretische Studien über Zwillinge. I. Z. Krist. A **80**, 355—376; 1931.
5. O. ANDERSEN, The genesis of some types of feldspar from granite pegmatites. Norsk geol. Tidsskr. **10**, 114—205; 1928.
6. V. V. ANTONOV-ROMANOVSKIJ, Einfluß der ungleichmäßigen Verteilung von Phosphoreszenzzentren und ihnen verwandten Faktoren auf die Abklingung der LENARDSchen Phosphore. Compt. rend. Leningrad **2**, 105—108; 1935. [Nach Phys. Ber. 1935, 1995.]
7. E. G. R. ARDAGH, R. E. RICHARDSON, L. A. RICHARDSON u. C. M. HUMBER, Observations on adsorption by precipitated barium sulphate. Chem. and Industr. **53**, 1035—1041; 1934.
8. W. ARNOLD, Beiträge zur Kenntnis des Brookit in morphologischer und optischer Hinsicht. Z. Krist. A **71**, 344—405; 1929.
9. H. AUER, Suszeptibilitätsmessungen an Aluminiummischkristallen. Z. Phys. **92**, 283—290; 1934.
- 10a. —, Magnetische Suszeptibilität und Zustandsänderung des vergütbaren Systems Aluminium-Kupfer. Z. Metallkde **28**, 164—175; 1936.
- 10b. — u. W. GERLACH, Magnetische Untersuchung der Ausscheidungshärtung. Metallwirtschaft **13**, 871—873; 1934.
11. D. BALAREW, Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme. Z. analyt. Chem. **96**, 81—99; 1934.
12. —, Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. II. Ebenda **102**, 241—262; 1935.
13. S. H. BAUER u. A. POLLACK, The orientation of unsymmetrical molecules at interfaces. Journ. Chem. Phys. **3**, 401—405; 1935. [Nach Phys. Ber. **16**, 2052; 1935.]
14. F. BECKE, Der Aufbau der Kristalle aus Anwachskegeln. Lotos (Prag) **14**, 1—18; 1894.

15. J. BECKENKAMP, Zur Symmetrie der Kristalle. *Z. Krist.* **34**, 569—611; 1901.
16. H. BEHMENBURG, Tracht- und Habitusbeeinflussung von Kaliumsulfat. Dissert. Bonn 1935.
17. A. BENRATH u. H. SCHACKMANN, Über die Bedeutung anomaler kristallisierter Mischsysteme für die Bestimmung des Gleichgewichtes in gemischten Salzlösungen. *Z. anorg. Chem.* **221**, 418—422; 1935.
18. J. D. BERNAL u. D. CROWFOOT, The structure of some hydrocarbons related to the sterols. *Journ. chem. Soc. London* 1935, 93—100.
- 19a. F. BERNAUER, Die sogenannten Smaragddrillinge von Muzo und ihre optischen Anomalien. *N. Jb. Min. Beil.-Bd.* **54 A**, 205—242; 1926.
- 19b. —, Über Zickzackbänderung (Runzelbänderung) und verwandte Polarisationserscheinungen an Kristallen und Kristallaggregaten. *Ebenda* **55 A**, 92—143; 1926.
20. —, Einflüsse grob-mechanisch zerteilter Fremdstoffe auf die Kristallisation. *Dies. Fortschr.* **11**, 293—294; 1927.
21. —, Über das Verhalten von Gasblasen an der Oberfläche wachsender Kristalle, insbesondere die dabei u. U. eintretende Beschleunigung der Kristallisation. *N. Jb. Min. Beil.-Bd.* **57 A**, 1131—1148; 1928.
22. —, „Gedrillte“ Kristalle. Verbreitung, Entstehungsweise und Beziehungen zu optischer Aktivität und Molekülsymmetrie. (= Forschungen z. Kristallkunde. Heft 2.) Berlin 1929.
23. —, Neue Wege zur Herstellung von Polarisatoren. *Dies. Fortschr.* **19**, 22; 1935.
24. H. BETZ, Das elektrisch erregte Phosphoreszenzleuchten dünner Schichten von Al_2O_3 in Abhängigkeit von Fremdstoffzusätzen. *Z. Phys.* **95**, 189—197; 1935.
25. E. BILMANN u. A. KLIT, Untersuchungen über Kristallkernbildung bei Piperonal und Allozimsäure. *K. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fys. Medd.* **12**, Nr. 4, 1932. [Nach Chem. Zbl. 1933 I, 1568.]
26. J. M. BLJVOET u. W. NIEUWENKAMP, Die „Wechselstruktur“ von $CdBr_2$. *Z. Krist.* **A 86**, 466—470; 1933.
27. V. BILLIET, Over een geval van kunstmatige kleuring van Kristallen. *Natuurw. Tijdschr.* **15**, 52; 1933.
28. W. BLITZ, Über die gegenseitige Beeinflussung colloidal gelöster Stoffe. *Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 1095—1116; 1904.
29. —, Über die Dialysierbarkeit der Farbstoffe. *VAN BEMMELEN-Festschr.* 1910, 13 S.
30. F. BLANK u. A. SMEKAL, Einfluß geringster Fremdzusätze auf die Kohäsionsgrenzen des Steinsalzkristalles. *Die Naturwiss.* **18**, 306—307; 1930.
31. D. BLOCHINCEV, Zur Theorie der Phosphoreszenz. *Compt. rend. Leningrad* **2**, 76—81; 1934. [Nach Phys. Ber. 1934, 1268.]
32. J. BLUMRICH, Über die sogenannte Sanduhrform der Augite. *Min.-petr. Mitt.* **13**, 239—255; 1892.
33. W. BÖTTGER u. K. DRUSCHKE, Über einige Beispiele von induzierten Fällungen. *Ann. Chem.* **453**, 315—331; 1927.
- 34a. TH. R. BOLAM, The influence of lyophile colloids on the precipitation of salts. Agar-agar and lead iodide. *Trans. Farad. Soc.* **24**, 463—470; 1928.
- 34b. — u. B. N. DESAI, Note on the influence of hydrolysed gelatin on the precipitation of silver chromate. *Ebenda* **24**, 50—52; 1928.
35. H. BORCHERT, Über Entmischungen im System Cu—Fe—S und ihre Bedeutung als „geologische Thermometer“. *Chem. d. Erde* **9**, 145—172; 1934/35.
36. L. H. BORGSTRÖM, Die Fluoreszenz finnischer Mineralien in ultraviolettem Licht. *Bull. Comm. géol. de Finlande* Nr. **115**, 349—355; 1936.

37. H.-J. BORN, Der Bleigehalt der norddeutschen Salzlager und seine Beziehungen zu radioaktiven Fragen. *Chem. d. Erde* **9**, 66—87; 1934. (Vgl. (mit O. HAHN) auch *Die Naturwiss.* **22**, 137—138; 1934.)
38. —, Der Heliumgehalt nicht α -strahlender Mineralien und seine Deutung. *Die Naturwiss.* **24**, 73—76; 1936.
39. — u. R. MUMBRAUER, Eine einfache Nachweismethode für die Bildung komplexer Bleialkalihalogenide. *Z. anorg. Chem.* **221**, 354—362; 1935.
40. R. BRAUNS, Lichtschein bei Granat, Zirkon und Saphir. *N. Jb. Min.* 1907 I, 13—20.
41. —, Die Ursachen der Färbung dilut gefärbter Mineralien und der Einfluß von Radiumstrahlen auf die Färbung. *Dies. Fortschr.* **1**, 129—140; 1911.
42. —, Ein eigenartiges Vorkommen von Amethyst im Staate Bahia, Brasilien. *Zbl. Min.* 1932 A, 97—107.
43. G. W. BRINDLEY u. F. W. SPIERS, An X-ray investigation of lattice distortion in a copper-beryllium alloy. *Phil. Mag.* (7) **20**, 893—902; 1935.
44. W. L. BROWN, Fluorescence of manganiferous calcites. *Univ. Toronto, geol. ser.* Nr. **36**, 45—54; 1934.
45. G. BRÜCKMANN, Darstellung und Eigenschaften dünner Bleisulfid-Schichten unter besonderer Berücksichtigung ihrer Detektorwirkung. *Koll.-Zs.* **65**, 1—11; 1933.
46. H. E. BUCKLEY, The crystallization of potash alum and the effect of certain added impurities on its habit. *Z. Krist. A* **73**, 443—464; 1930.
47. —, The influence of $\text{RO}_4^{''}$ and related ions on the crystalline form of sodium chlorate. *Ebenda A* **75**, 15—30; 1930.
48. —, Habit-variation in crystals of barium and lead nitrate. *Ebenda A* **76**, 147 bis 168; 1931.
49. —, Some examples of habit-variation in crystals of potassium permanganate. *Ebenda A* **78**, 412—421; 1931; Berichtigung **80**, 136.
50. —, Further examples of habit-variation in crystals of potassium permanganate. *Ebenda A* **80**, 238—254; 1931.
51. —, The influence of $\text{RO}_4^{''}$ and related ions on the habit of potassium sulphate crystals. *Ebenda A* **81**, 157—168; 1932.
- 52a. —, Variations of crystal-habit in pure KClO_3 . *Z. Krist. A* **82**, 31—36; 1932.
- 52b. —, The growth of KClO_3 crystals. *Ebenda* 37—46.
53. —, The effects of „ionic“ impurities on the crystal-habit of K_2CrO_4 . *Ebenda A* **82**, 285—296; 1932.
54. —, On a cleavage induced by impurity. *Ebenda A* **88**, 122—127; 1934.
55. —, Examples of the „rutile in quartz“ phenomenon in artificial crystals. *Ebenda* 181—184.
56. —, The oriented inclusion of impurities in crystals. *Ebenda* 248—255.
57. —, Molecular configuration and its relation to modification of crystal-growth. *Ebenda* 381—411.
58. —, Some new features in habit-modification shown by KClO_4 crystals. *Ebenda A* **91**, 375—401; 1935.
59. — u. W. COCKER, Systematic habit-variation in KClO_3 crystals produced by dyes. *Ebenda A* **85**, 58—73; 1933.
60. M. J. BUEGER, The plastic deformation of ore minerals. I. II. *The Amer. Mineralog.* **13**, 1—17, 35—51; 1928.
61. H. BUMM, Mikroskopischer Nachweis des Ausscheidungsverlaufs bei Kupfer-Silber-Legierungen. *Metallwirtsch.* **14**, 429—431; 1935.
62. W. G. BURGERS u. J. L. SNOEK, Lattice distortion and coercitive force in single crystals of nickel iron-aluminium. *Physica* **2**, 1064—1074; 1935.

- 63a. W. BURGSMÜLLER, Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. *Z. Phys.* **80**, 299–301; 1932.
- 63b. —, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. *Ebenda* **83**, 317–320; 1933.
64. V. CAGLIOTI, Un nuovo esempio di cristalli misti anomali. *Atti R. Accad. Linc., Rendic. Cl. sci. fis., mat. e nat.* (6) **3**, 332–335; 1926.
65. —, La struttura dei fili di cloruro d'argento lavorati a freddo e la ricristallizzazione di essi. *Gazz. chim. ital.* **64**, 39–52; 1934.
66. H. CASSEL, Über adsorptive Bindung. *Z. Elchem.* **34**, 536–538; 1928.
67. A. CATHREIN, Über primäre Verwachsung von Rutil mit Glimmer und Eisenerz. *N. Jb. Min.* 1888 II, 151–165.
68. K. CHUDOBA u. H. BEHMENBURG, Zusammenhänge zwischen Morphologie und Struktur bei Kaliumsulfat. *Zbl. Min.* 1935 A, 327–336.
69. E. CLAR, Zwei Erzentmischungen von Schneeberg in Tirol. *Zbl. Min.* 1931 A, 147–153.
- 70a. F. W. J. CLENDINNEN, The ternary system ammonium-chloride-ferric chloride-water. *Journ. Chem. Soc.* **123**, 1338–1344; 1923.
- 70b. — u. A. CH. D. RIVETT, The ternary system ammonium chloride-manganous chloride-water. *Ebenda* **119**, 1329–1339; 1921.
- 70c. — u. —, A critical solution temperature for solids in the binary system ammonium chloride-manganous chloride dihydrate. *Ebenda* **123**, 1344–1351; 1923.
71. E. COHEN u. A. K. W. VAN LIESHOUT, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. V. Einfluß mechanischer Deformationen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle. III. Der Einfluß metallischer Beimengungen. I. II. *Z. phys. Chem. A* **177**, 331–336; 1936. **178**, 221–238; 1937.
- 72a. M. CURIE, Hétérogénéités dans les cristaux et phosphorescence. *Compt. rend.* **201**, 1352–1353; 1935.
- 72b. —, Sur les théories de la phosphorescence. *Ebenda* **202**, 751–753; 1936.
73. O. DAHL, E. HOLM u. G. MASING, Die röntgenometrische Verfolgung der Vergütung bei den Beryllium-Kupferlegierungen. *Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konz.* **8**, H. 1, 154–186; 1929.
74. O. DAHL u. J. PFAFFENBERGER, Magnetisches Sonderverhalten kaltgewalzter Eisen-Nickel-Legierungen (Entwicklung der Isoperme). *Metallwirtsch.* **14**, 25–28; 1935. (Vgl. auch *Z. techn. Phys.* **15**, 99; 1934.)
75. P. W. DANCKWORTH, Lumineszenzanalyse. (3. A.) Leipzig 1934.
76. P. P. DAVIS u. W. G. FRANCE, Adsorption at crystal-solution interfaces. VIII. Influence of dyes and other organic compounds on the crystal habit of barium and lead nitrates. *Journ. Phys. Chem.* **40**, 81–87; 1936.
77. J. DEDEK u. J. NOVÁČEK, Die Kristallisation von Zuckerlösungen. *Koll.-Zs.* **42**, 163–167; 1927.
78. U. DEHLINGER, Über die Verbreiterung der Debyelinien bei kaltbearbeiteten Metallen. *Z. Krist.* **65**, 615–631; 1927.
79. —, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. III. Kinetik auf atomistischer Grundlage. *Z. Phys.* **74**, 267–290; 1932.
80. —, Ein Beitrag zur Deutung der Vorgänge in β -Aluminiumbronze. *Metallwirtsch.* **13**, 205–206; 1934.
- 81a. —, Über den Verlauf von Ausscheidungen. *Z. Metallkde* **27**, 208–212; 1935.
- 81b. —, Der Mechanismus von Ausscheidungen und Umwandlungen. *Arch. f. d. Eisenhüttenwes.* **10**, 101–105; 1936.
82. — u. L. GRAF, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. I. Die tetragonale Gold-Kupferlegierung AuCu. *Z. Phys.* **64**, 359–377; 1930.

83. C. H. DESCH, The chemical properties of crystals. Journ. Inst. of Metals **39**, 411—430; 1928.
84. O. DEUTSCHBEIN, Die Deutung der linienhaften Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore. Z. Phys. **77**, 489—504; 1932. (Vgl. auch Über die Spektren des Chroms in Kristallen. Phys. Zs. **33**, 874—877; 1932 u. Ann. d. Phys. (5) **14**, 712—754; 1932.)
85. E. DITTLER, Analytisch-synthetische Untersuchungen an Rotzinkerz. Z. anorg. Chem. **148**, 332—344; 1925.
86. D. DOBISCHEK, Darstellung und Eigenschaften lumineszenzfähiger Gläser, unter besonderer Berücksichtigung von Zinksilikat-Phosphoren. Dissert. Berlin 1934.
87. J. DORFMAN, Neue Arbeiten über Metallphysik. Metallwirtsch. **12**, 221—223, 235—237; 1933.
88. F. K. DRESCHER, Über zonaren Pyromorphit und Mimetesit von Tsumeb. Zbl. Min. 1926 A, 257—270.
89. L. EBERT, Über Reinheit und polymorphe Umwandlung des Pentaerythrits. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 114—119; 1931.
90. —, R. EISENSCHITZ u. H. v. HARTEL, Über die elektrische Symmetrie des Molekülbau von Methanabkömmlingen. Z. phys. Chem. B **1**, 94—114; 1928.
- 91a. T. S. ECKERT u. W. G. FRANCE, The effect of gelatine upon the size and distribution of macroscopic crystals grown from aqueous solutions. Journ. Phys. Chem. **31**, 877—881; 1927.
- 91b. — u. —, Adsorption at crystal faces. I. The growth and solution of single copper sulphate crystals in the presence of gelatin and dyes. Journ. Amer. Ceram. Soc. **10**, 579—591; 1927.
92. C. H. EDELMAN, Relations between the crystal-structure of minerals and their base-exchange capacity. Transact. III. Congr. Soil Sci. **3**, 97—99; 1936.
93. J. EGGERT u. R. SCHMIDT, Zur Lichtabsorption von Silberbromid- und Silberchloridschichten. Z. Phys. **48**, 541—544; 1928.
94. F. EHRLICH, Über die Beeinflussung des Kristallwachstums von Salmiak durch Pektin. Z. anorg. Chem. **203**, 26—38; 1932.
95. W. EISSNER u. R. BRILL, Kristallographisch-röntgenographische Untersuchungen an Hexabrombutylen (Diäcetylenhexabromid). Z. Krist. A **79**, 430—436; 1931.
96. E. ENGELHARDT, Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im ultravioletten Licht. Dissert. Jena 1912.
97. W. v. ENGELHARDT, Die Geochemie des Barium. Chem. d. Erde **10**, 187—246; 1936.
98. J. EVERS, Chemische und physikalische Untersuchungen an synthetischen mit Chrom gefärbten Spinellen. Dissert. Königsberg 1936.
99. K. FAJANS u. G. KARAGUNIS, Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Schwermetallhalogeniden durch adsorbierte Ionen. Die Naturwiss. **17**, 274; 1929.
100. C. FASTERT, Über das Wachstum von Chlornatriumkristallen. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **33**, 265—324; 1912.
101. F. FEIGL, Koordinationschemische Studien über das analytische Verhalten von Schwermetallsulfiden. I. II. III. Z. anal. Chem. **65**, 25—46; 1934. Z. anorg. Chem. **157**, 251—289; 1926.
102. W. FEITKNECHT u. W. LOTMAR, Die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids. Z. Krist. A **91**, 136—141; 1935.
103. H. FESEFELDT, Die Absorptionsspektren einiger Salze mit halogenartigen Komplexionen. Nachr. Gött. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl., 1932, 353—355.
104. L. W. FISHER u. F. L. SIMONS, Applications of colloid chemistry to mineralogy. The Amer. Mineralog. **11**, 124—130, 200—206; 1926. (Vgl. L. W. FISHER,

- Variation in crystal forms. A study of lead jodide and lead bromide. Amer. J. Sci. (5) **15**, 39—49; 1928.)
105. A. B. FOCKE, Segregation of polonium in bismuth crystals. Phys. Rev. (2) **45**, 743; 1934. **46**, 623—628; 1934.
 106. F. G. FOOTE, F. C. BLAKE u. W. G. FRANCE, Adsorption at crystal-solution interfaces. V. The effect of adsorbed dye on the lattice size of potassium alum crystals. Journ. Phys. Chem. **34**, 2236—2240; 1930.
 107. M. FORRO, Über die Absorptionsspektren einiger Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen. Z. Phys. **56**, 534—543; 1929.
 108. W. G. FRANCE u. P. P. DAVIS, Adsorption at crystal-solution interfaces. IX. The concentration of foreign substances in solution relative to the quantity adsorbed by the host crystal. Journ. Phys. Chem. **40**, 177—185; 1936.
 109. J. N. FREERS, Der Mechanismus der Kristalldetektoren; in: Beiträge zur Konstitution der festen Elektrolyte. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 864—889; 1927. Vgl. auch Z. Elchem. **40**, 612—624; 1934.
 110. G. FRIEDEL, Sur la croissance et la décroissance des cristaux dans une solution. Bull. soc. fr. de Min. **48**, 12—69; 1925.
 111. J. FRIEDEL, Experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung. Ber. sächs. Ges. d. Wiss. **57**, 315—321; 1905. Ann. Phys. (4) **18**, 1031 bis 1048; 1905.
 112. E. FRIEDERICH u. A. KUSSMANN, Über den Ferromagnetismus der Platin-Chrom-Legierungen. Phys. Zs. **36**, 185—192; 1935.
 113. W. FRIEDERICH u. W. BRÜN, Über den Dipentaerythrit. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2681—2690; 1930.
 114. H. FROMHERZ u. W. MENSCHICK, Optische Beziehungen zwischen Alkalihalogenid-Phosphoren und Komplexsalzlösungen. Die Naturwiss. **17**, 274—275; 1929 und Z. phys. Chem. B **3**, 1—40; 1929.
 115. — u. K.-H. LIH, Spektroskopische Untersuchungen der Dissoziationsverhältnisse von Blei- und Thallohalogeniden in wässriger Lösung. Z. phys. Chem. A **153**, 321—375; 1931. (Vgl. auch etwa Z. Elchem. **37**, 553—559; 1931. Z. Phys. **68**, 233; 1931.)
 116. P. GAUBERT, Sur la coloration artificielle des cristaux. Bull. Soc. fr. de Min. **23**, 211—221; 1900.
 117. —, Contribution à l'étude de la formation et l'accroissement des cristaux. Ebenda **25**, 223—260; 1902.
 118. —, Sur la syncrystallisation de deux substances différentes. Ebenda **28**, 180 bis 184; 1905.
 - 119a. —, Sur la coloration artificielle des cristaux d'acide phtalique. Ebenda **28**, 286—304; 1905.
 - 119b. —, De l'influence des matières colorantes d'une eau-mère sur la forme des cristaux, qui s'en déposent (acide phtalique). Compt. rend. **142**, 219—221; 1906.
 120. —, Sur la coloration artificielle des minéraux. Ebenda **144**, 761—763; 1907.
 121. —, Sur l'emploi des matières étrangères modifiant les formes d'un cristal en voie d'accroissement pour déterminer la symétrie cristalline. Ebenda **145**, 378—380; 1907.
 122. —, Sur une des causes modifiant les formes dominantes des cristaux, et sur les solutions solides. Ebenda **147**, 632—635; 1908.
 123. —, Sur le faciès des cristaux naturels. Ebenda **147**, 1483—1485; 1908.
 124. —, Sur le polychroïsme des cristaux colorés artificiellement. Ebenda **149**, 1004—1006; 1909.

125. P. GAUPERT, Influence des matières étrangères dissoutes dans l'eau-mère sur le faciès des cristaux d'acide méconique et sur leur pseudopléochroïsme. *Compt. rend.* **151**, 1134—1136; 1910.
126. —, Sur le polychroïsme des cristaux de sulfate de potassium colorés artificiellement. *Ebenda* **155**, 649—651; 1912.
127. —, Sur les modifications de forme de cristaux de quelques corps colorés artificiellement pendant leur accroissement. *Ebenda* **157**, 1531—1533; 1913.
128. —, Sur la coloration artificielle des cristaux obtenus par solidification d'une substance fondue et sur la diffusion cristalline. *Ebenda* **172**, 1299—1301; 1921.
129. —, Sur la modification du faciès des cristaux par suite de leur syncrystallisation avec une matière étrangère dissoute dans l'eau-mère. *Ebenda* **180**, 378 bis 380; 1925.
130. —, Sur la détection et le faciès des cristaux de galène et de pyrite. *Ebenda* **182**, 143—146; 1926.
131. —, Les modifications du faciès des cristaux. *Rev. génér. Sci. pures et appliquées* **37**, 357—366; 1926.
132. —, Sur la cristallisation du nitrate de plomb. Influence des matières étrangères tenues en suspension dans l'eau-mère. *Bull. Soc. fr. de Min.* **53**, 157—171; 1930.
133. —, Sur la coloration artificielle des cristaux d'oxalate et de nitrate d'urée. *Compt. rend.* **192**, 965—967; 1931.
134. —, Cristaux produits par solidification d'une substance fondue contenant en dissolution des matières colorantes. *Ebenda* **194**, 109—111; 1932.
- 135a. —, Sur les propriétés des cristaux de phlorizoside (phlorizine). *Ebenda* **196**, 554—556; 1933.
- 135b. —, Influence des matières étrangères à l'état de solution solide sur le domaine de stabilité des cristaux. *Ebenda* **196**, 942—944; 1933.
136. W. GERLACH u. ELSE RIEDL, Spektralanalytische Untersuchungen reiner Metalle. *Metallwirtsch.* **12**, 401—405; 1933.
— u. —, Spektralanalytische und elektrische Untersuchungen an reinem Platin. *Phys. Zs.* **34**, 516—522; 1933.
— u. —, Spektralanalytische Untersuchung technischer und reiner Metalle. *Sitz.-Ber. bayr. Akad. d. Wiss.*, 1933, 227—230.
137. —, Über die Vergütung von Nickel-Beryllium-Legierungen. *Die Naturwiss.* **24**, 218; 1936.
—, Magnetische Untersuchung der Aushärtung von Nickel-Beryllium-Legierungen. *Z. Metallkde* **28**, 80—83; 1936.
138. F. GILLE u. K. SPANGENBERG, Beiträge zur Trachtbeeinflussung des NaCl durch Harnstoff als Lösungsgenossen. *Z. Krist.* **65**, 204—250; 1927.
139. R. GLOCKER, Röntgenstrahlung und Werkstofforschung. *Z. techn. Phys.* **15**, 421—429; 1934.
140. V. M. GOLDSCHMIDT, Drei Vorträge über Geochemie. *Geol. Fören. Förh.* **56**, 385—427; 1934. Vgl. auch dies. *Fortschr.* **15**, 73 und **14**, 112.
141. — u. CL. PETERS, Zur Geochemie der Edelmetalle. *Nachr. Ges. Wiss. Gött., math.-phys. Kl.*, IV, 1932, 377—401.
142. B. GOSSNER, Der Wassergehalt von Olivin. *Zbl. Min.* 1926 A, 307—313.
143. F. GRIESING, Beiträge zur Frage der Trachtausbildung von Kristallen. *Dissert.* Marburg 1929.
144. O. GRÜTTER, Kristallographische Untersuchungen an dem Chlorhydrat des Ammonium-o-aminobenzoat und an dem Benzylidenmethylcamphaneton. *Z. Krist.* **62**, 314—320; 1925.

145. E. GRUNER u. L. SIEG, Natur und Aufbau der Eisensalmiake. Ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Mischkristalle. *Z. anorg. Chem.* **229**, 175—187; 1936.
146. M. HAASE, Dichroitische Kristalle und ihre Verwendung für Polarisationsfilter. *ZEISS-Nachr.* (2) H. 2, 55—63; 1936.
—, Neue Polarisationsfilter unter Verwendung dichroitischer Kristalle. *Z. techn. Phys.* **18**, 69—72; 1937.
- 147a. H. HABERLANDT, Fluoreszenzanalyse von Mineralien. *Sitz.-Ber. Akad. d. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., IIa*, **143**, 11—13; 1934.
- 147b. —, Lumineszenzerscheinungen an Fluoriten und anderen Mineralien. *Ebenda* S. 591—596.
—, — II. *Ebenda* **144**, 663—666; 1935.
- 147c. — u. A. KÖHLER, Fluoreszenzanalyse von Skapolithen. *Chem. d. Erde* **9**, 139—144; 1934.
148. — u. A. SCHIENER, Über Farbverteilungen beim Fluorit in ihrem Zusammenhang mit dem Kristallbau. *Z. Krist. A* **90**, 193—214; 1935.
149. O. HAHN, Über die Gesetzmäßigkeiten der Verteilung kleiner Substanzmengen in auskristallisierenden Niederschlägen. (Experimentell bearbeitet von H. KÄDING und R. MUMBRAUER.) *Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss., phys.-math. Kl.*, 1930, 547—555.
150. —, Radioaktivität und ihre Bedeutung für Fragen der Geochemie. *Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss., phys.-math. Kl.* 1932, 2—14.
—, Über Blei und Helium in ozeanischen Alkalihalogeniden. *Die Naturwiss.* **20**, 86—87; 1932.
151. —, Die Anwendung radioaktiver Methoden in der Chemie. *Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.* **67**, 150—163; 1934.
152. — u. H.-J. BORN, Der Einfluß des Bleigehalts auf die Verfärbungsvorgänge in Chlornatrium und Chlorkalium bei Radiumbestrahlung. *Die Naturwiss.* **22**, 137—138; 1934.
- 153a. — u. —, Der Ursprung des Heliums in Sylvit (KCl). *Ebenda* S. 138.
- 153b. — u. —, Das Vorkommen von Radium in nord- und mitteldeutschen Tiefenwässern. *Die Naturwiss.* **23**, 739—740; 1935.
154. H. HANEMANN u. O. SCHRÖDER, Über die Entstehung und Ausbildungsform von Segregaten in metallischen Mischkristallen. *Z. Metallkde* **23**, 269—273, 297—300; 1931.
155. M. HANSEN, Über den Vergütungsvorgang in Zink-Kupferlegierungen. *Z. Metallkunde* **22**, 149—154; 1930.
156. S. HATA, On the minor constituents of thermoluminescent calcite. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **20**, 163—169; 1933.
157. W. P. HEADDEN, Phosphorescence and luminescence in calcites. *Amer. J. Sci.* (5) **5**, 314—328; 1923.
158. J. A. HEDVÄLL, Über Reaktionsfähigkeit und katalytische Aktivität der festen Materie in Übergangszuständen. *Svensk Kem. Tidskr.* **47**, 161—188; 1935.
—, Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes. *Z. angew. Chem.* **49**, 875—879; 1936.
159. J. HEDVALL u. I. AFZELIUS, Über einen Licht-Dunkel-Effekt in bezug auf das Adsorptionsvermögen der Phosphore. *Sv. Kem. Tidsskr.* **47**, 156—161; 1935.
160. F. HEGEMANN u. H. STEINMETZ, Über die Thermolumineszenz der Mineralien in ihrer minerogenetischen Bedeutung. *Zbl. Min.* 1933 A, 24—38.
161. F. HEIDE, Die Japaner Zwillinge des Quarzes und ihr Auftreten im Quarzporphyr vom Saubach i. V. *Z. Krist.* **66**, 239—281; 1927.

162. F. HELLER, Calcitkristalle aus fränkischen Höhlen. Festschr. V. GOLDSCHMIDT, Heidelberg 1928, 133—136.
- 163a. J. HENGSTENBERG u. H. MARK, Struktur einiger aromatischer Grundkörper. Z. Krist. **70**, 283—296; 1929.
- 163b. — u. G. WASSERMANN, Über röntgenographische Untersuchungen der Kaltvergütung des Duralumins. Z. Metallkde **23**, 114—117; 1931.
164. O. HEUSLER, Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mn—Al—Cu-Legierungen. Z. Metallkde **25**, 274—276; 1933.
165. G. VON HEVESY u. W. SEITH, Diffusion in Metallen. Metallwirtsch. **13**, 479—484; 1934.
166. R. HILSCH, Die Absorptionsspektren einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz. Z. Phys. **44**, 860—870; 1927.
167. — u. R. W. POHL, Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet. Ebenda **59**, 812—819; 1930.
— u. —, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle. Ebenda **48**, 384—396; 1928.
— u. —, Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide. Ebenda **57**, 145—153; 1929.
168. C. N. HINSHELWOOD u. H. HARTLEY, Die Wahrscheinlichkeit spontaner Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten. Phil. Mag. (6) **43**, 78—94; 1922.
- 168a. H. HIRSCHI, Thermolumineszenz der Kalifeldspäte. Schweiz. Min.-petr. Mitt. **5**, 427—428; 1925.
169. J. L. HOARD u. J. D. GRECKO, The crystal structure of cadmium hydroxychloride CdOHCl. Z. Krist. A **87**, 110—119; 1934.
- 170a. K. HOEHNE, Quantitativ-chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen. Chem. d. Erde **9**, 219—268; 1934.
- 170b. —, Über einige Arsen-, Nickel-, Kobalt-, Silber-, Wismut- und Uranerz-führende Kalkspatgänge der Grube Bergfreiheit zu Oberschmiedeberg im Riesengebirge. Ebenda **10**, 432—474; 1936.
- 171a. U. HOFMANN, K. ENDELL u. D. WILM, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. (Das Tonmineral der Bentonittonne.) Z. Krist. A **86**, 340—348; 1933.
- 171b. — u. W. BILKE, Über die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. Koll.-Zs. **77**, 238—251; 1936.
172. J. HOLZNER, Über die chemische Konstitution von Stilpnomelan und Stilpnochloran. Zbl. Min. 1934 A. 299—305.
173. —, Vorläufiges über den chemischen Aufbau der Tonminerale und entsprechender Silikate dreiwertiger und zweiwertiger Metalle. Chem. d. Erde **9**, 464—485; 1935.
174. —, Über den „anomalen“ Kristallbau der Biotite. Z. Krist. A **95**, 435—450; 1936.
175. K. HONDA, Fortschritte auf dem Gebiete der Dauermagnete. Metallwirtsch. **13**, 425—427; 1934.
176. F. R. VAN HORN, Replacement of wolframite by scheelite with observations on the fluorescence of certain tungsten minerals. The Amer. Mineral. **15**, 461—469; 1930.
177. G. F. HÜTTIG, Über die Eigenschaften, die durch die Grenzflächen zwischen zwei festen Phasen bedingt sind. (Oxydhydrate und aktive Oxyde XLV). Z. Elchem. **37**, 631—637; 1931.
178. — u. E. MENZEL, Experimentelle Beiträge zur Frage, inwieweit das Mitreißen löslicher Bestandteile bei der Bildung unlöslicher Niederschläge auf Mischkristallbildung zurückzuführen ist. Z. anal. Chem. **68**, 343—358; 1926.

179. J. IBALL, An X-ray analysis of the structure of chrysene. *Proc. R. Soc. A* **146**, 140—153; 1934.
180. S. IMORI, On the constitution of phosphorescence centres in fluorite. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **20**, 189—200; 1933.
—, The thermo-luminescence spectrum of calcite. *Ebenda* **20**, 274—284.
181. —, The photoluminescence of feldspar. *Ebenda* **29**, 79—110; 1936.
182. E. IWASE, Studies on thermo-luminescence spectra of fluorites. I. II. III. IV. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **22**, 233—241; 1933. **23**, 22—23, 153—161, 212—223; 1933.
- 183a. E. IWASE u. T. KURONUMA, Zur Lumineszenz des Calcits. I. Das Fluoreszenzspektrum japanischen Calcits im ultravioletten Lichte. *Bull. Chem. Soc. Japan* **11**, 513—522; 1936.
- 183b. E. IWASE, — II. Thermolumineszenzspektren japanischer Calcite. *Ebenda* S. 523—528.
- 183c. —, — III. Änderung der Fluoreszenzspektren von Calciten durch vorheriges Erhitzen. *Ebenda* S. 528—538.
- 183d. —, Über die Verteilung des Lumineszenzträgers im Gipskristall. *Ebenda* S. 475—479.
184. E. JÄNECKE, W. EISSNER u. R. BRILL, Über das System NH_4NO_3 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O . *Z. anorg. Chem.* **160**, 171—184; 1927.
185. J. D. JENKINS, The effect of various factors upon the velocity of crystallisation of substances from solution. *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 904—922; 1925.
186. G. JENZSCH, Fluor im Kalkspat und Aragonit. *Pogg. Ann.* **96**, 145—151; 1855.
187. N. JERMOLENKO u. A. MIRONTSCHIK, Über die Abhängigkeit zwischen der Dispersion von Farbstoffen und deren Adsorption durch brikkettierte Kohlen. *Koll.-Zs.* **77**, 366—369; 1936.
188. A. JOHNSON, Regelmäßige Verwachsung von Carnallit und Eisenglanz. *Zbl. Min.* 1909, 168—173.
189. —, Über den Beta-Salmiak und verwandte Kristallarten. *Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss., phys.-math. Kl.*, 1929, 492—505.
190. J. JOHNSTON, H. E. MERWIN u. E. D. WILLIAMSON, The several forms of calcium-carbonate. *Am. J. Sci.* (4) **41**, 473—512; 1916.
191. A. JOSTEN, Versuche mit Gips. *Zbl. Min.* 1930 A, 432—435.
192. J. W. JUDD, On the relations between the solution-planes of crystals and those of secondary twinning; and on the mode of development of negative crystals along the former. A contribution to the theory of schillerization. *Min. Mag.* **7**, 81—92; 1886.
193. G. JUNG u. A. SCHLEEDE, Über die Molekularpolarisation von symmetrisch, aber unstarr gebauten Molekülen. *Z. phys. Chem. B* **4**, 207—216; 1929. (Vgl. *ebenda B* **3**, 479—480; 1929.)
194. H. JUNG, Vanadiumhaltiger Muskovit von Schmiedefeld (Kreis Saalfeld, Thür.). *Chem. d. Erde* **11**, 38—44; 1937.
195. H. KÄDING, Über den Einbau kleiner Mengen von Blei in Alkalihalogenide. *Z. phys. Chem. A* **162**, 174—186; 1932.
196. H. KAUSKY, Energiewandlungen an Grenzflächen. II. *Mitt. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 2053—2059; 1931. (Vgl. *Die Naturwiss.* **19**, 1043; 1931.)
197. F. G. KEENEN u. W. G. FRANCE, Adsorption at crystal-solution interfaces. II. Individual macroscopic potassium alum crystals grown in the presence of gelatin and dyes. *Amer. Ceram. Soc.* **10**, 821—827; 1927.
198. M. KERSTEN, Über anomale Eigenschaften neuer magnetischer Werkstoffe. *Wiss. Veröff. a. d. SIEMENS-Konz.* **13**, 3. H., 1—9; 1934.

- , Physikalische Untersuchungen an neuen magnetischen Werkstoffen. Z. techn. Phys. **15**, 249—257; 1934.
199. R. KLEMM, Über die Färbung einiger Mineralien durch Chrom. Zbl. Min. 1927, A, 267—278. (Vgl. dies. Fortschr. **12**, 135.)
200. — u. G. O. WILD, Zur Kenntnis des edlen Korunds. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **53A**, 266—270; 1926.
201. W. KOCH, Über den Fremdionengehalt einiger Alkalihalogenuidphosphore. Z. Phys. **57**, 638—647; 1929.
202. A. KÖHLER u. H. HABERLANDT, Lumineszenzanalyse von Apatit, Pyromorphit und einigen anderen Phosphaten. Chem. d. Erde **9**, 88—99; 1934.
- 203a. — u. H. LEITMEIER, Das Verhalten des Kalkspates im ultravioletten Licht. Zbl. Min. 1933 A, 401—411.
- 203b. — u. —, Fluoreszenzversuche an natürlichen Sulfaten. Ebenda 1934 A, 364—375.
204. — u. —, Die natürliche Thermolumineszenz bei Mineralien und Gesteinen. Z. Krist. A **87**, 146—180; 1934.
205. J. KÖHLER, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. IV. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz. Z. Phys. **78**, 375—382; 1932.
206. W. KÖSTER, Zur Frage der Vergütung auf Grund der Erfahrungen mit Eisenlegierungen. Z. Metallkde **22**, 289—296; 1930.
207. — u. W. DANNÖHL, Die Aushärtung der Gold-Nickel-Legierungen. Z. Metallkde **28**, 248—253; 1936.
208. E. KOLBE, Über die Färbung von Mineralien durch Mangan, Chrom und Eisen. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **69A**, 183—254; 1935.
209. I. M. KOLTHOFF, Adsorption on ionic lattices. Journ. Phys. Chem. **40**, 1027 bis 1040; 1936.
210. — u. R. MOLTZAU, The postprecipitation of zinc sulfide with mercuric sulfide. Ebenda **40**, 779—798; 1936.
211. — u. W. M. MACNEVIN, Structural changes taking place during the aging of precipitates. IX. The mechanism of the adsorption of lead on aged barium sulfate. Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 499—504; 1936.
- u. —, —. X. The distribution coefficient of lead between the surface of barium sulfate and solution. The determination of the specific surface of barium sulfate. Ebenda, 725—728.
212. S. KONOBEJEWSKI, Zur Theorie der unterkühlten festen Lösungen. Z. phys. Chem. A **171**, 25—35; 1934.
213. G. KORTÜM, Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen.
III. Die Lichtabsorption des Eosin-Natriums. Z. phys. Chem. B **33**, 1—22; 1936.
IV. Der Geltungsbereich des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes in wäßrigen Lösungen anorganischer Salze. Ebenda, 243—264.
V. Lichtabsorption und Dispersität organischer Farbstoffionen in wäßriger Lösung. Ebenda B **34**, 255—274; 1936.
214. S. KOZU u. Y. ENDO, X-ray analysis of adularia and moonstone, and the influence of temperature on the atomic arrangement of these minerals. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1921, 3, 1—18.
215. S. KOZU u. K. TAKANE, Cell-dimensions and space-group of acetylsalicylic acid. Proc. Imp. Acad. Tokyo **11**, 381—382; 1935.
216. H. u. K. KREJCI-GRAF, Fluoreszenzfarben von Mineralien. Z. Krist. A **88**, 260 bis 264; 1934.

217. ST. KREUTZ, Über die Lumineszenz der Mineralien in Abhängigkeit von ihrem Vorkommen und ihrer Generation. Bull. Acad. Polon. d. Sci., sér. A 1933, 213—225. [Nach Autorref. N. Jb. Min. 1935 I, 510.]
218. —, Über die Lumineszenzeigenschaften der Kalkspäte. (Mit besonderer Berücksichtigung der polnischen Lagerstätten.) Bull. int. Acad. Polon. (A) 1935, 486—500.
219. K. S. KRISHNAN u. P. K. SESHAN, Orientations of impurity molecules included in crystals. Z. Krist. A **89**, 538—540; 1934.
220. F. KRÜGER, O. REINKOBER u. E. KOCH-HOLM, Reststrahlen von Mischkristallen. Ann. d. Phys. (4) **85**, 110—128; 1928.
221. G. KURDJUMOW u. G. SACHS, Über den Mechanismus der Stahlhärtung. Z. Phys. **64**, 325—343; 1930.
222. W. KURZ, Chemisch-röntgenographische Untersuchung am „blauen Kupferglanz“. Z. Krist. A **92**, 408—434; 1936.
223. A. KUSSMANN u. B. SCHARNOW, Über die Koerzitivkraft, I. Koerzitivkraft und mechanische Härte. Z. Phys. **54**, 1—15; 1929.
224. A. v. KUTHY, Über die Theorie der Kristallabscheidungsvorgänge im Hinblick auf die pathologische Stein- bzw. Niederschlagsbildung. Koll.-Zs. **68**, 335 bis 341; 1934. (Vgl. auch Journ. chim. phys. **32**, 126—135; 1935.)
225. A. KUTZELNIGG, Zur Lumineszenz der Zinkverbindungen. Z. anorg. Chem. **201**, 323—328; 1931.
226. —, Beziehungen zwischen Lumineszenzvermögen und Gitterbau. 1. Schichten-gitterkristalle. Z. angew. Chem. **49**, 267—268; 1936.
227. A. LACROIX, Sur de remarquables phénomènes métamorphiques de contact du granite de Madagascar. Compt. rend. **160**, 724—729; 1915.
228. J. DE LAPPARENT, Constitution et origine de la leverriérite. Compt. rend. **198**, 669—671; 1934.
229. —, Les étapes du métamorphisme des émeris de Samos. Ebenda **201**, 154—157; 1935.
230. M. E. LASH u. W. G. FRANCE, Adsorption at crystal-solution interfaces. IV. Macroscopic ammonium, cesium and potassium alum crystals grown in the presence of dyes and other foreign materials. Journ. Phys. Chem. **34**, 724—736; 1930.
231. F. LAVES, Zweidimensionale Überstrukturen. Z. Krist. A **90**, 279—282; 1935.
—, Überstrukturerscheinungen an Nickel-Arsen-Legierungen. Dies. Fortschr. **19**, 33—37; 1935.
232. — u. K. LÖHBERG, Die Kristallstruktur von intermetallischen Verbindungen der Formel AB_2 . Nachr. Ges. d. Wiss. Gött., math.-phys. Kl. (2) **1**, 59—66; 1934.
233. — u. W. NIEUWENKAMP, Interferenzerscheinungen an zweidimensionalen Kristallen. Z. Krist. A **90**, 273—278; 1935.
234. — u. H. WITTE, Die Kristallstruktur des $MgNi_2$ und seine Beziehungen zu den Typen des $MgCu_2$ und $MgZn_2$. Metallwirtschaft **14**, 645—649; 1935.
235. O. LEHMANN, Molekularphysik. Leipzig 1888.
236. H. LEMKE, Mineralsynthetische und topochemische Präparation der Sulfide von Molybdän, Wolfram, Rhenium und Osmium unter besonderer Berücksichtigung ihrer Detektoreigenschaften. Dissert. Berlin 1936.
237. S. LENHER u. J. E. SMITH, A diffusion study of dyes. Journ. Phys. Chem. **40**, 1005—1020; 1936.
238. J. LEONHARDT u. R. TIEMEYER, Das Aufreihungsgesetz der Gitterblöcke im Mosaik-kristall, untersucht am $NaNO_3$ -Schmelzflußkristall. Z. Phys. **102**, 781—790; 1936. (Vgl. R. TIEMEYER, Dissert. Kiel 1935.)

239. TH. LIEBISCH, Über den Schichtenbau und die elektrischen Eigenschaften des Zinnerzes. Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss., math.-nat. Kl., 1911, 414—422.
240. W. LINDGREN, Pseudo-eutectic textures. Econ. Geol. **25**, 1—13; 1930.
241. H. LIPSON u. C. A. BEEVERS, The crystal structure of the alums. Proc. R. Soc. A **148**, 664—680; 1935.
242. M. LÖFFLER, Strukturelle und kristallochemische Grundlagen der Zwillingsbildung. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **68** A, 125—193; 1934.
243. H. LORENZ, Absorptionen und Farben in Alkalihalogenidkristallen. Dies. Fortschr. **20**, 290—323; 1936.
244. W. LOTMAR u. W. FEITKNECHT, Über Änderungen der Ionenabstände in Hydroxydschichtengittern. Z. Krist. A **93**, 368—378; 1936.
245. R. MARC, Über die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie. (Allgemeiner Teil.) Dies. Fortschr. **3**, 11—31; 1913.
246. H. MARK u. G. v. SUSICH, Über röntgenographische Versuche an Pentaerythrit. Z. Krist. **69**, 105—117; 1928.
247. O. MASCHKE u. H. VATER, Mikroskopische Studien über die Kristallisation des Gipses. Z. Krist. **33**, 57—71; 1900.
248. G. MASING, Zur Theorie der Vergütungsvorgänge auf Grund der Untersuchungen an Beryllium-Kupferlegierungen. Wiss. Veröff. a. d. SIEMENS-Konz. **8**, H. 1, 187—196; 1929.
249. —, Vergütung von Legierungen, insbesondere auf Grund der Untersuchungen an Leichtmetallen und an Legierungen des Berylliums. Z. Elchem. **37**, 414—428; 1931.
250. —, Reaktionen in festen Metallen. Z. angew. Chem. **49**, 907—915; 1936.
- 251a. — u. O. DAHL, Technische Eigenschaften und Vergütung von Beryllium-Kupferlegierungen. Wiss. Veröff. a. d. SIEMENS-Konz. **8**, H. 1, 101—125; 1929.
- 251b. — u. —, Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Volumens bei der Vergütung von Beryllium-Kupferlegierungen. Ebenda, 126—141.
- 251c. — u. —, Änderungen des Ätzgefüges der Beryllium-Kupferlegierungen durch die Vergütung. Ebenda, 149—153.
252. R. MATHÄI, Einfluß der Wärmevergangenheit auf die ultramikroskopische Solbildung in Salzkristallen. Z. Phys. **68**, 85—96; 1931.
253. M. MEHMEL u. W. NESPITAL, Kristallographische und röntgenographische Untersuchungen am Kaliumbleichlorid. (Ein Beitrag zur Mischkristallbildung im System KCl—PbCl₂.) Z. Krist. A **88**, 345—355; 1934.
254. W. S. MESSKIN u. A. KUSSMANN, Die ferromagnetischen Legierungen und ihre gewerbliche Verwendung. Berlin 1932.
255. W. METAG, Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. III. Zusätze von Schwermetallchloriden. Z. Phys. **78**, 363—374; 1932.
256. J. MEYER u. W. PFAFF, Zur Kenntnis der Kristallisation von Schmelzen. Z. anorg. Chem. **217**, 257—271; 1934. **222**, 382—388; 1935.
257. H. MICHEL, Die Unterschiede zwischen Birma- und Siamrubinen. Z. Krist. **53**, 533—537; 1914.
258. —, Die künstlichen Edelsteine. Leipzig 1926.
259. A. G. MILLIGAN, The regional adsorption of dyes by growing crystals. Journ. Phys. Chem. **33**, 1363—1373; 1929.
260. R. MOLTZAU u. I. M. KOLTHOFF, Mixed crystal formation of zinc sulfide post-precipitated with mercuric sulfide. The aging of mercuric sulfide and of zinc sulfide. Journ. Phys. Chem. **40**, 637—643; 1936.

261. H. MORITZ, Die sulfidischen Erze der Tsumeb-Mine vom Ausgehenden bis zur XVI. Sohle (—460 m). N. Jb. Min. Beil.-Bd. **67** A, 118—154; 1933.
262. O. MÜGGE, Über die Zwillingsbildung der Kristalle. Dies. Fortschr. **1**, 38—67; 1911.
263. —, Zur Kenntnis der Einlagerungen von Eisenerzen in Glimmer und einiger Eigenschaften des Goethit. N. Jb. Min. 1916 I, 55—70.
264. H. G. MÜLLER, Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. I. II. Z. Phys. **96**, 279—306, 307—320; 1935. (Vgl. Phys. Zs. **35**, 646—649; 1934.)
265. W. MUTHMANN u. W. RAMSAY, Kristallographische Untersuchung der Phtalsäure und einiger Derivate derselben. Z. Krist. **17**, 73—84; 1890.
266. ST. V. NÁRAY-SZABÓ, Röntgenographische Untersuchung des Aluminium-12-borids AlB_{12} . Z. Krist. A **94**, 367—374; 1936.
267. A. NEUBAUS, Über anomale kristallisierte Mischsysteme mit nur organischen Komponenten sowie mit einer anorganischen Wirt- und einer organischen Gastkomponente. Chem. d. Erde **5**, 529—553; 1930.
268. —, Über anomale kristallisierte Mischsysteme vom Typus des sogenannten Eisensalmiaks. Ebenda 554—624.
269. —, Kristallographische und refraktometrische Untersuchungen am α -Follikelhormon. Z. Krist. A **89**, 505—513; 1934.
—, Kristallographische und refraktometrische Untersuchungen am natürlichen und synthetischen „Corpus-luteum“-Hormon. Z. Krist. A **90**, 415—432; 1935.
270. —, Über Vorkommen von Kupfererz-führenden Spateisensteingängen im östlichen Bober-Katzbach-Gebirge (Schlesien). Chem. d. Erde **10**, 247—270; 1936.
271. W. NIEUWENKAMP, Zweidimensionale Cristobalitkristalle. Z. Krist. A **90**, 377—380; 1935.
272. P. NIGGLI, Zur Zusammensetzung und Bildung der Sericite. Schweiz. Min.-petr. Mitt. **13**, 84—90; 1933.
- 273a. J. NODDACK, Über die Allgegenwart der chemischen Elemente. Z. angew. Chem. **49**, 835—841; 1936.
- 273b. — u. W. NODDACK, Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdrinde. Ebenda **49**, 1—5; 1936.
274. W. NOLL, Die Sorption des Kaliums in tonigen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Bildung des Kaliglimmers bei der Metamorphose. Chem. d. Erde **6**, 1—50; 1930.
—, Über die geochemische Rolle der Sorption. Ebenda **6**, 552—577; 1931.
275. —, Geochemie des Strontiums. Mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums. Ebenda **8**, 507—600; 1934.
276. —, Synthese von Montmorilloniten. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bildungsbedingungen und des Chemismus von Montmorillonit. Ebenda **10**, 129—154; 1936.
277. J. NOTHAFT u. H. STEINMETZ, Über die Verteilung von Fremdstoffen in Kristallen. Chem. d. Erde **5**, 225—232; 1930.
278. K. OBENAUER, Über die Änderung der Lumineszenzfarbe auf frischen Spaltflächen des Kalkspates. Zbl. Min. 1935 A, 357—361.
279. H. O'DANIEL, Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumeb-Otavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Vertretung von Ca und Pb. Z. Krist. A **74**, 333—362; 1930.
280. O. H. ÖDMAN, Erzmikroskopische Untersuchung der Sulfiderze von Kaveltorp in Mittelschweden. Geol. Fören. Förh. Stockh. 1933, 563—611.
281. I. OPTEDAL, Zur Kristallstruktur von Bastnäsit $(Ce,La)FCO_3$. Z. Krist. A **78**, 462—469; 1931.
—, Über Parisit, Synchysit und Kordylit. Ebenda **79**, 437—464; 1931.

282. WO. OSTWALD u. R. WALTER, Über die molekulare und kolloide Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen, insbesondere des Benzopurpurins. I. Koll.-Zs. **76**, 291—313. II. **77**, 54—64; 1936.
283. E. OTT, Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen des Polyoxyethylens mit Hilfe röntgenometrischer Methoden. Z. phys. Chem. B **9**, 378—400; 1930.
284. — u. F. B. SLAGLE, X-ray studies of fatty acids and of mixtures of fatty acids. Journ. Phys. Chem. **37**, 257—258; 1933.
285. PH. A. PAINE u. W. G. FRANCE, Adsorption at crystal-solution interfaces. VII. Effect of stirring and growth rates on the habit and dye adsorption of alum crystals. Influence of acid and alkali media on the habit of alum crystals. Journ. Phys. Chem. **39**, 425—429; 1935.
286. G. PATSCHEKE u. C. TANNE, Über die Löslichkeit der Alkalichloride, insbesondere ihrer gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung in flüssigem Ammoniak. Z. phys. Chem. A **174**, 135—155; 1935.
287. L. PAULING, The structure of the chlorites. Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 578—582; 1930.
288. A. PELIKAN, Sanduhrförmig gebaute Kristalle von Strontiumnitrat. Min.-petr. Mitt. **13**, 258—259; 1892.
289. —, Über den Schichtenbau der Kristalle. Min.-petr. Mitt. **16**, 1—64; 1896.
290. W. E. PETRASCHECK, Erzlagerstätten des schlesischen Gebirges. (= Arch. f. Lagerstättenforschg. H. 59.) Berlin 1933.
291. E. PIETSCH u. F. SEUFERLING, Systematische Untersuchungen über die Aktivität von Mehrstoffkatalysatoren. Z. Elchem. **37**, 655—665; 1931.
292. F. PISANI, Sur la calcite très phosphorescente par l'action de la chaleur. Bull. Soc. fr. Min. **38**, 24—27; 1915.
293. A. POCHETTINO, Über die Lumineszenzerscheinungen in Kristallen. Z. Krist. **53**, 113—131; 1913.
294. F. PÖLZGÜTER, Die neuere Entwicklung der Werkstoffe für Dauermagnete. Stahl u. Eisen **55**, 853—860; 1935.
295. R. W. POHL, Die Phosphoreszenz im Zusammenhang mit elektrischen Erscheinungen. Die Naturwiss. **16**, 477—484; 1928.
296. W. PRANDTL, G. MAYER u. L. BÜTTNER, Die Rolle der Phosphorsäure in der Chemie des Zirkoniums. Z. anorg. Chem. **230**, 419—426; 1937.
297. F. PREISACH, Magnetische Untersuchungen an ausscheidungsfähigen Eisen-Nickel-Legierungen. Z. Phys. **93**, 245—268; 1935.
298. K. PRZIBRAM, Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. IV. Z. Phys. **102**, 331—352; 1936 (mit ausführl. Schriftenverz.).
299. P. RAMDOHR, Über die Blaue Kuppe bei Eschwege und benachbarte Basaltvorkommen. Dissert. Göttingen 1919. (= Jb. preuß. geol. Landesanst. 1919, I, 2, 284—355.)
300. —, Beobachtungen an opaken Erzen. Arch. f. Lagerstättenforschg. H. 34. Berlin 1924.
301. —, Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen über das System $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$. N. Jb. Min. Beil.-Bd. A **54**, 320—379; 1926.
302. —, Neue Beobachtungen über die Verwendbarkeit opaker Erze als „geologische Thermometer“. Z. prakt. Geol. **39**, 65—73, 89—91; 1931.
303. —, Bleiglanz, Schapbachit, Matildit. Dies. Fortschr. **20**, 56—57; 1936.
304. F. I. G. RAWLINS, Kristallphysik. (Crystal Spectra). Z. Krist. Ref. Bd. III, 379; 1931.

305. M. RENNINGER, Studien über die Röntgenreflexion an Steinsalz und den Realbau von Steinsalz. *Z. Krist. A* **89**, 344—374; 1934.
306. E. REXER, Über das Tempern von Salzkristallen. *Z. Phys.* **75**, 777—783; 1932.
307. —, Ultraviolett-Absorption und Farbzentrenbildung von Alkalihalogenid-Kristallen. *Phys. Zs.* **36**, 602; 1935.
308. W. T. RICHARDS, The persistence and development of crystal nuclei above the melting temperature. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **54**, 479—495; 1932.
309. A. RITZEL, Über die Mischkristalle von Salmiak und Eisenchlorid. *Chem. d. Erde* **1**, 9—48; 1914.
310. —, Über die Bildung von Mischkristallen. *Ebenda* **1**, 270—293; 1915.
311. A. CH. D. RIVETT u. F. W. J. CLENDINNEN, Mixed crystals and double salts: a comparison of systems containing water, ammonium chloride, and a chloride of manganese, iron, cobalt, nickel or copper. *Journ. Chem. Soc.* **123**, 1634—1640; 1923.
312. R. ROBERTSON, J. J. FOX u. A. E. MARTIN, Two types of diamond. *Phil. Trans. (A)* **232**, 463—535; 1934.
313. C. ROBINSON, The nature of the aqueous solutions of dyes. *Transact. Farad. Soc.* **31**, 245—253; 1935.
314. S. RÖSCH, Einige Eigenschaften und Anwendungen dichroitischer Flächenpolarisatoren. *Dies. Fortschr.* **21**, 89—90; 1937.
- 315a. L. ROYER, Des matières étrangères qui, ajoutées à l'eau-mère d'une solution, sont susceptibles de modifier le faciès des cristaux du corps dissout. *Compt. rend.* **198**, 185—187; 1934.
- 315b. —, Etude expérimentale sur la modification du faciès des cristaux qui prennent naissance dans une solution contenant certaines matières étrangères. *Ebenda* **198**, 585—587; 1934.
316. —, Observations au sujet des substances qui modifient le faciès des cristaux se déposant à partir d'une solution. *Ebenda* **198**, 949—951; 1934.
317. —, Des relations de structure qui doivent exister entre deux substances A et B pour que B modifie le faciès des cristaux de A; nouveaux exemples. *Ebenda* **198**, 1868—1870; 1934.
318. O. RUFF u. B. HIRSCH, Studien über die fraktionierte Fällung. II. *Z. anorg. Chem.* **150**, 84—98; 1926. III. **151**, 81—95; 1926.
319. A. RUSSELL, Notes on the occurrence of fluorite in Aberdeenshire and Banffshire. *Min. Mag.* **24**, 307—317; 1936.
320. G. SACHS, Entwicklung und technische Bedeutung des Duralumins. *Metall-wirtsch.* **14**, 691—693; 1935.
321. SH. SATOH, Phosphorescent Beryllium nitride. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* **14**, 920—924; 1935. *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **29**, 41—52; 1936.
322. E. SAUTER, Röntgenometrische Untersuchungen an hochmolekularen Polyoxymethylenen. *Z. phys. Chem. B* **18**, 417—435; 1932.
323. R. SCHENCK u. H. PARDUN, Untersuchungen über die chemischen Systeme der Lenardphosphore. I. *Z. anorg. Chem.* **211**, 209—221; 1933.
—, II. *Ebenda* S. 303—320.
—, Über den Chemismus der Sulfidphosphore. *Die Naturwiss.* **25**, 260—269; 1937.
324. J. M. SCHERSCHEWER u. A. E. BRODSKY, Die Refraktion in Lösungen. V. Die vollständige Refraktionskurve von Harnstoff. *Z. phys. Chem. B* **34**, 145—150; 1936.
325. A. SCHLEEDE, Über den chemischen Bau der Phosphore. *Die Naturwiss.* **14**, 586—593; 1926.

326. A. SCHLEEDE, Röntgenographische Untersuchung über die Ursache der Lumineszenzfähigkeit von reinem Zinksulfid. Vortrag, Röntgentagung Leipzig 1935.
327. — u. H. BUGGISCH, Zur Frage der Richtung des „gleichgerichteten“ Stromes beim Kristalldetektor. Phys. Zs. **28**, 174—179; 1927.
- u. —, Untersuchungen am Bleiglanz- und Pyritdetektor. Z. anorg. Chem. **161**, 85—107; 1927.
328. — u. A. GRUHL, Über röntgenographische Beobachtungen an lumineszenzfähigem Zinksilikat. Z. Elchem. **29**, 411—412; 1923.
329. — u. E. SCHNEIDER, Über die Kristallklasse des Pentaerythrits und über das tetraedrische Kohlenstoffatom. Z. anorg. Chem. **168**, 313—321; 1928.
330. — u. M. WELLMANN, Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit. Z. phys. Chem. B **18**, 1—28; 1932.
331. A. SCHLOEMER, Über den räumlichen Bau phosphoreszierender Gemische. J. prakt. Chem. **137**, 40—46; 1933.
- 331a. M. SCHLÖTTER, Glänzende Metallniederschläge. Z. Metallkde **27**, 236—237; 1935.
- , Elektrolytisch abgeschiedene Metalle mit veränderlichen Eigenschaften. Forsch. u. Fortschr. **12**, 181—182; 1936.
332. K. SCHLOSSMACHER, Absorption und Lichtbrechung der roten, blauen und violetten Spinelle von Ceylon. Z. Krist. A **72**, 447—475; 1930.
- , Die Absorption des Lichtes bei synthetischen blauen Spinellen. Ebenda **74**, 41—48; 1930.
- , Die Absorption mangan- und chromgefärbter synthetischer Spinelle. Ebenda **75**, 399—409; 1930.
- , Absorption und Lichtbrechung der braunen Spinelle von Ceylon. Ebenda **76**, 370—376; 1931.
- , Die farbgebende Substanz der natürlichen roten, blauen, braunen und violetten Spinelle von Ceylon. Ebenda **76**, 377—385; 1931.
333. E. SCHMID u. P. ROSBAUD, Über Verfestigung von Einkristallen durch Legierung und Kaltreckung. Z. Phys. **32**, 197—225; 1925.
334. E. SCHMID u. G. WASSERMANN, Röntgenographische Versuche zum Duraluminproblem. Die Naturwiss. **14**, 980; 1926.
335. H. SCHNAASE, Kristallstruktur der Manganosulfide und ihrer Mischkristalle mit Zinksulfid und Cadmiumsulfid. Z. phys. Chem. B **20**, 89—117; 1933.
336. H. SCHNEIDERHÖHN, Mineralchemische und mikroskopische Beobachtungen an Blei-Zink- und Kieserzen der Deutsch-Bleischarley-Grube, Oberschlesien. Chem. d. Erde **5**, 385—395; 1930.
337. W. SCHÜNEMANN, Kristallwachstum und Gitteränderung bei Mischkristallen verschieden hydratisierter Vitriole. Dissert. Greifswald 1935.
338. G. SCHUMANN, „Optimale“ Konzentrationen der aktiven Fremdstoffe in Kristallphosphoren. Z. Phys. **98**, 252—261 1935.
339. H. SEIFERT, Kristallographische Eigenschaften von Sulfonal. Zbl. Min. 1920, 97—101.
340. —, Über Schiebungen am Bleiglanz. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **57** A, 665—742; 1928.
341. —, Die Symmetrie von Kristallen des Pentaerythrit. Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. 1927, 289—293.
- , Zur Symmetrie der Wachstumskörper des Pentaerythrit. Z. anorg. Chem. **174**, 318—320; 1928.
342. —, Über den Kristallbau von Doppelsalzen mit verschiedenartigem Anion. Z. Krist. A **83**, 274—300; 1932.

343. W. SEITH u. A. KEIL, Beziehung zwischen Diffusion und Aufbau fester Legierungen. *Z. Metallkde* **27**, 213—215; 1935.
344. H. DE SÉNARMONT, Versuche über die künstliche Erzeugung von Polychroismus in kristallisierten Substanzen. Auszug a. d. *Compt. rend.* **38**, 101 in *Pogg. Ann.* (4) **1**, 491—494; 1854. Vgl. auch. *Ann. chim. phys.* (3) **41**, 319—336; 1854.
345. M. SERVIGNE, Sur quelques phénomènes de phosphorescence cathodique. *Compt. rend.* **200**, 2015—2017; 1935.
—, Sur quelques phénomènes de luminescence relatifs à la production d'une lumière sensiblement blanche. *Compt. rend.* **203**, 1247—1249; 1936.
346. A. SMAKULA, Einige Absorptionsspektren von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen. *Z. Phys.* **45**, 1—12; 1927.
347. A. SMEKAL, Über die Bedeutung der Kristallbaufehler für das Verständnis der technisch beeinflussbaren Werkstoffeigenschaften. *Metallwirtschaft* **7**, 776 bis 782; 1928.
—, Untersuchungen zur Physik der Realkristalle. *Ebenda* **10**, 831—835, 847—850; 1931.
—, Untersuchungen an Modellstoffen zur Metallmechanik. *Z. Metallkde* **26**, 220—224; 1934.
348. —, Zur Diffusion und Entmischung in Mischkristallen. *Z. Metallkde* **24**, 121 bis 126; 1932.
349. —, Zum Problem der Kristallfestigkeit. *Z. Phys.* **83**, 313—316; 1933.
350. —, Adsorptiver Einbau und Mischkristallbildung. *Phys. Zs.* **35**, 643—646; 1934.
351. —, Zum Mechanismus der Elektrizitätsleitung fester Ionenleiter. *Phys. Zs.* **37**, 150—153; 1936.
352. C. H. SMITHELLES, Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen. Ihr Einfluß auf Gefüge und Eigenschaften. (Erweit. deutsche Bearbeitg. v. W. HESSENBRUCH.) Berlin 1931.
353. E. SOMMERFELDT, Studien über den Isomorphismus. *N. Jb. Min.* 1902 II, 43—62.
354. K. SPANGENBERG, Über die Beeinflussung der Kristalltracht des NaCl durch Komplexionen bildende Lösungsgenossen. *Z. Krist.* **59**, 375—382; 1924.
355. —, Zur Kinetik des Wachstums- und Auflösungsvorganges von einfachen Ionen-gittern in wässriger Lösung. *Ebenda* **59**, 383—405; 1924.
356. J. SPANNER u. J. LEUSER, Der Einfluß von Zusatzmetallen, besonders von Silber auf die Umwandlungshärtung der Gold-Kupfer-Legierungen. *Metallwirtsch.* **14**, 319—322; 1935.
357. H. STAUDINGER u. R. SIGNER, Über den Kristallbau hochmolekularer Verbindungen. 17. Mitteilung über hochmolekulare Verbindungen. *Z. Krist.* **70**, 193—210; 1929.
358. H. STEINMETZ, Orientierte Einschlüsse in Fluorit. *Z. Krist.* **58**, 330—339; 1923.
—, Über Fluoritfärbungen. *Ebenda* **61**, 380—388; 1925.
- 359a. —, Über Thermolumineszenz. *Dies. Fortschr.* **20**, 58—62; 1936.
- 359b. —, Thermolumineszenzspektren von Fluorit. *Dies. Fortschr.* **21**, 107—108; 1937.
- 359c. — u. A. GISSER, Das Spektrum der Thermolumineszenz von Fluorit. *Die Naturwiss.* **24**, 172; 1936.
- 359d. — u. M. ALT, Thermolumineszenz und Chemolumineszenz. *Z. Krist. A* **92**, 363—371; 1935.
360. W. STENZEL u. J. WEERTS, Die Anlaßwirkungen in abgeschreckten Kupfer-Aluminiumlegierungen. *Metallwirtsch.* **12**, 353—356, 369—374; 1933.

361. CH. W. STILLWELL, The color of the ruby. Journ. Phys. Chem. **30**, 1440—1466; 1926.
362. M. STRAUMANIS, Über die Verteilung von Beimengungen in Zinkeinkristallen. Z. anorg. Chem. **180**, 1—10; 1929.
363. —, Das elektrochemische Verhalten und die Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkeinkristallen in Schwefelsäure. Z. phys. Chem. **147**, 161—187; 1930.
364. — u. J. WEERTS, Über die Ausscheidung der α -Phase im β -Messing. Z. Phys. **78**, 1—16; 1932.
365. L. W. STROCK, A classification of crystal structures with defect lattices. Z. Krist. A **93**, 285—311; 1936.
366. J. STRÜVER, Über die Kristallform einiger Santoninderivate. Z. Krist. **2**, 588 bis 623; 1878.
367. H. STRUNZ, Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit $(\text{AlO})\text{AlSiO}_4$, Libethenit $(\text{CuOH})\text{CuPO}_4$, und Adamin $(\text{ZnOH})\text{ZnAsO}_4$. Z. Krist. A **94**, 60—73; 1936.
368. —, Kristallstruktur und Zwillingsbildung. Dies. Fortschr. **20**, 63; 1936.
369. —, Titanit und Tilasit. Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten und Arsenaten. Z. Krist. A **96**, 7—14; 1937.
370. A. SWARYCZEWSKI, Die Kristallisation von Salmiak mit Kadmiumchlorid. Bull. internat. Acad. polon., cl. sci. math. nat., sér. A, 1932, 128—144.
371. G. TAMMANN, Zur Molekulardynamik in Kristallen. Nachr. Gött. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl., 1930, 227—254.
372. —, Die Vorgänge bei der Vergütung. Z. Metallkde **22**, 365—368; 1930. (Vgl. auch Diskussionsbemerkg. ebenda, S. 145—146.)
373. —, Über die Änderung der Eigenschaften nichtmetallischer Stoffe bei ihrer Bearbeitung. Die Naturwiss. **20**, 958—960; 1932.
- 374a. —, Das Verhalten des Poloniums und des Thorium B zu anderen Metallen. Z. Elektrochem. **38**, 530—532; 1932.
- 374b. — u. A. V. LÖWIS OF MENAR, Über das Verhalten des Poloniums bei der Kristallisation von Metallen. Z. anorg. Chem. **205**, 145—162; 1932.
375. — u. G. BANDEL, Die Anwendung des radioaktiven Bleisotops Thorium B zur Entscheidung metallkundlicher Fragen. Z. Metallkde **25**, 153—156, 207—209; 1933.
376. — u. K. L. DREYER, Über die Zwischensubstanz des Bleis und ihren Einfluß auf das Bleikorn. Z. anorg. Chem. **191**, 65—68; 1931.
377. — u. F. LAASS, Über gleichmäßig gefärbte Kristalle, die sich aus hinreichend tief unterkühlten Schmelzen bilden. Z. anorg. Chem. **172**, 65—83; 1928.
378. — u. A. RUPPELT, Die Entmischung lückenloser Mischkristallreihen. Z. anorg. Chem. **197**, 65—89; 1931.
379. — u. A. SWORYKIN, Zur Reduktion der Alkalicarbonat durch Kohle und die Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohle. Z. anorg. Chem. **168**, 218—220; 1928.
380. H. TERTSCH, Kristalltrachten des Zinnsteins. Denkschr. Akad. d. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **84**, 563—623; 1908.
381. —, Neuere Studien über Kristalltrachten. Dies. Fortschr. **2**, 41—61; 1912.
382. —, Einfache Kohäsionsversuche. IV. Messungsversuche der Spaltbarkeit bei Bleiglanz. Z. Krist. A **85**, 17—34; 1933.
- , Der derzeitige Stand des Spaltbarkeitsproblems. Zbl. Min. 1933 A, 151 bis 160.
383. W. THEILE, Temperaturabhängigkeit der Plastizität und Zugfestigkeit von Steinsalzkrystallen. Z. Phys. **75**, 763—776; 1932.

384. E. TIEDE u. FRIEDA GOLDSCHMIDT, Über die Phosphoreszenz von Berylliumsulfid und über eine lumineszenz-analytische Anordnung besonders für lichtschwache Präparate. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 758—762; 1929.
385. — u. H. LÜDERS, Lumineszenzfähige Aluminiumoxyde und ihre kristallochemischen Beziehungen zu den natürlichen und synthetischen Edelsteinen vom Korund-Typus und deren Färbung. Ebenda **66**, 1681—1689; 1933.
386. — u. R. PIWONKA, Aluminiumoxyd als Grundlage lumineszenzfähiger Systeme: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ -Phosphore. Ebenda **64**, 2252—2258; 1931.
387. — u. A. SCHLEEDE, Krystallform, Schmelzmittel und tatsächlicher Schmelzvor-gang beim phosphoreszierenden Zinksulfid. Ebenda **53**, 1721—1725; 1920.
— u. A. SCHLEEDE, Über mit seltenen Erdmetallen aktivierte Magnesiumsulfid-phosphore. Experimentalstudie. Ann. Phys. (4) **67**, 573—580; 1922.
388. — u. A. SCHLEEDE, Röntgenographische Strukturuntersuchungen an lumineszenz-fähigem Calciumwolframat. Z. Elchem. **29**, 304—306; 1923.
389. — u. M. THIMANN, Über phosphoreszenzfähiges, mit Kohlenstoff aktiviertes Sili-ciumdisulfid. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1706—1712; 1926.
390. —, M. THIMANN u. K. SENSSE, Über phosphoreszenzfähiges, durch Silicium akti-viertes Aluminiumnitrid. Ebenda **61**, 1568—1573; 1928.
391. — u. H. TOMASCHEK, Über das aktivierende Element im leuchtenden Borstick-stoff. Z. anorg. Chem. **147**, 111—122; 1925.
392. R. TOMASCHEK, Darstellung und Untersuchung phosphoreszierender Stoffe. STÄHLERS Handb. d. Arbeitsmethoden in d. anorg. Chem. IV, 327—390; Berlin-Leipzig 1926.
393. —, Über den Phosphoreszenzvorgang. Sitz.-Ber. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. Marburg **63**, 119—136; 1928.
394. —, Linienemission fester Körper und chemische Bindung. Z. Elchem. **36**, 737—743; 1930.
395. — u. O. DEUTSCHBEIN, Über die Fluoreszenz der reinen Salze der Seltenen Erden. Phys. Zs. **34**, 374—376; 1933.
396. — u. —, Über den Zusammenhang der Emissions- und Absorptionsspektren der Salze der Seltenen Erden im festen Zustand. I. Fremdstoffphosphore. Z. Phys. **82**, 309—327; 1933.
397. K. TREIS, Kristallographische und thermische Untersuchungen von Systemen aus Bleichlorid und Chloriden einwertiger Metalle. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **37**, 766—818; 1914.
398. E. VALKO, Measurements of the diffusion of dyestuffs. Transact. Farad. Soc **31**, 230—245; 1935.
399. H. VATER, Über den Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Calciumcarbonates. Teil VII. Der Einfluß des Calciumsulfates, Kalium-sulfates und Natriumsulfates. Z. Krist. **30**, 485—508; 1898.
400. W. J. VERNADSKY, Geochemie in ausgewählten Kapiteln. (Autoris. Übers. v. E. KORDES.) Leipzig 1930.
401. Ph. VOGEL, Optische Untersuchungen am Smaragd und einigen anderen durch Chrom gefärbten Mineralien. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **68** A, 401—438; 1934.
402. E. VOGT, Magnetismus und Atomzustand metallischer Mischkristalle. Z. Metallkde **27**, 40—43; 1935.
403. M. WÄCHTLER, Über die Doppelbrechungserscheinungen in Kolloiden. Dies. Fortschr. **12**, 119—192; 1927.
404. A. I. WALCOTT, Some factors influencing crystal habit. The Amer. Mineralog. **11**, 221—239, 259—278; 1926.

405. G. H. WALDEN jr. u. M. U. COHEN, An X-ray investigation of the solid solution nature of some nitrate contaminated barium sulfate precipitates. *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2591—2597; 1935.
406. G. WASSERMANN, Zur Frage der molekularen oder atomaren festen Lösung einer Metallverbindung im Grundmetall. *Z. Metallkde* **22**, 158—160; 1930.
407. —, Über die Vergütung einer Constructallegierung. *Z. Metallkde* **22**, 160—163; 1930.
408. —, Über die Umwandlungsvorgänge in β -Aluminiumbronze. *Metallwirtsch.* **13**, 133—139; 1934.
409. — u. J. WEERTS, Über den Mechanismus der CuAl_2 -Ausscheidung in einer aushärtbaren Kupfer-Aluminium-Legierung. *Metallwirtsch.* **14**, 605—609; 1935.
410. S. WATANABÉ u. A. WATANABÉ, Morphological and optical studies of acetylsalicylic acid. *Proc. Imp. Acad. Tokyo* **11**, 379—380; 1935.
411. R. WEGSCHEIDER, Notiz über Makit und Hanksit. *Min.-petr. Mitt.* **39**, 316—319; 1928.
412. F. WEHLING, Beiträge zur Kenntnis der Elektrostriktion und der Molvolumina. *Dissert. Clausthal* 1933.
413. F. WEIBKE, Zur Systematik der Bronzen. *Metallwirtsch.* **15**, 299—307, 321—325; 1936.
414. O. WEIGEL, Über die Farbenänderung von Korund und Spinell mit der Temperatur. *N. Jb. Min. Beil.-Bd.* **48**, 274—309; 1923.
- 415a. O. WEIGEL u. G. HABICH, Über Mineralfärbungen. I. Die Absorption rot gefärbter Mineralien im sichtbaren Teil des Spektrums. *Ebenda* **57 A**, 1—56; 1927.
- 415b. — u. H. UFER, Über Mineralfärbungen. II. Die Absorption einiger rot gefärbter Mineralien und künstlicher Präparate im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums. *Ebenda* S. 397—500.
416. L. A. WEINLAND u. W. G. FRANCE, Adsorption at crystal-solution interfaces. VI. Macroscopic sodium nitrate crystals grown in the presence of dyes and other foreign materials. *Journ. Phys. Chem.* **36**, 2832—2839; 1932.
417. E. WEISS, Über den Feinbau von Phosphoren und seine Bedeutung für atomchemische Fragen. *Dissert. Berlin* 1932. (Vgl. auch E. TIEDE u. E. WEISS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65**, 364; 1932.)
418. F. WEYER u. H. LANGE, Zur Umwandlungskinetik des Austenits. I. Magnetische Messungen des Austenitzerfalls. *Mitt. K. W. Inst. f. Eisenforschg.* **14**, 71; 1932.
419. C. WEYGAND, Über die willkürlich herbeigeführte Kristallisation von Schmelzen. *Z. anorg. Chem.* **224**, 265—272; 1935.
- , Grundlagen und Methoden einer chemischen Morphologie der Kohlenstoffverbindungen. *Z. angew. Chem.* **49**, 243—251; 1936.
420. E. T. WHERRY, At the surface of a crystal. *The Amer. Min.* **9**, 45—54; 1924.
421. P. WIEST, Röntgenographische Untersuchung über die Löslichkeit von Silber in Kupfer. *Z. Phys.* **74**, 225—253; 1932.
422. —, Über den Zusammenhang des Ausscheidungsvorganges bei Ein- und Vielkristallen. *Metallwirtsch.* **12**, 47—48; 1933.
423. G. O. WILD u. R. KLEMM, Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien. I. Saphir. *Zbl. Min.* 1925 A, 273—274.
424. A. WINTERSTEIN u. K. SCHÖN, Über die farbigen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers. *Die Naturwiss.* **22**, 237—238; 1934.
425. W. WITTEBOG, Die minerogenetische Bedeutung der Lumineszenzerscheinungen des Kalkspates. *Zbl. Min.* 1933 A, 364—368.

426. P. M. WOLF u. N. RIEHL, Über die Zerstörung von Zinksulfidphosphoren durch α -Strahlen. *Ann. d. Phys.* (5) **17**, 581—586; 1933. (Vgl. auch *Z. Elchem.* **38**, 547; 1932.)
427. E. A. WÜLFING, Einiges über Mineralpigmente. *ROSENBUSCH-Festschr.* (1906), 49—67.
428. J. YOSHIMURA, The absorption of naturally coloured fluorites. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. res.* **20**, 170—177; 1933.
429. F. ZAMBONINI, Über die Mischkristalle, welche die Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit jenen der seltenen Erden bilden. *Z. Krist.* **58**, 226—293; 1923.
430. L. ZECHMEISTER u. L. v. CHOLNOKY, Die chromatographische Adsorptionsmethode. Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Wien 1937.
431. P. A. ZEMIATSCHEWSKI, Studien über Kristallogenese. I. II. III. *Mém. Acad. Imp. Sci. St. Pétersb.* (8) **24**, Nr. 8; 1911. **30**, Nr. 3; 1911. **32**, Nr. 4; 1914.

Allgemeines

Bericht über die 23. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im August 1937 in Idar-Oberstein und Aachen

Die Jahresversammlung war diesmal auf zwei Tagungsorte verteilt. In Idar-Oberstein fanden folgende Veranstaltungen statt: Vorstandssitzung, ordentliche Mitgliederversammlung, wissenschaftliche Sitzung an zwei Vormittagen, Besichtigung der Rohsteinlager und gewerblichen Edelsteinbetriebe von Idar-Oberstein, und ein Nachmittagsausflug zur Besichtigung der Melaphyrvorkommen in der Umgebung dieser Stadt. In Aachen wurden an zwei Vormittagen wissenschaftliche Vorträge gehalten; an einem Nachmittage wurden Hüttenwerke in Stolberg besichtigt und der letzte Nachmittag war durch eine Führung durch die kulturgeschichtlich wichtigen Baudenkmäler der Stadt Aachen ausgefüllt. Schließlich fand in Gemeinschaft mit der Deutschen Geologischen Gesellschaft eine öffentliche Kundgebung der Fachgliederung Bodenkunde im Reichsforschungsrat statt, in der unter dem Vorsitz von Herrn Prof. BEURLEN je ein Fachvertreter der Geologie, Mineralogie und Geophysik über die Gegenwartsaufgaben ihrer Wissenschaften sprachen.

Vor der Tagung fand eine zweitägige Studienreise durch die Eruptivgebiete der Pfalz und des oberen Nahetales statt. Die Teilnehmer gewannen hier unter der Führung von Herrn ERDMANNSDÖRFFER, Frl. ISA KOCH und Herrn NIELAND Einblick in die Abfolge der rotliegenden Effusiv- und Intrusivkörper und wurden insbesondere mit dem Problem der Kuselite vertraut gemacht. — Eine weitere Exkursion, die die Verbindung zwischen den beiden Tagungsorten herstellte, stand unter der Leitung von Herrn EHRENBURG, der auf einzelnen Strecken von den Herren KLÜPPELBERG und AHRENS unterstützt wurde. Es wurden die Probleme des Paläozoischen Schiefergebirges

mit seinen Erzlagerstätten und die jungen Eruptivgebilde der westlichen Eifel vorgeführt. — Eine Nachexkursion führte in einem Tage von Aachen aus zu der bekannten Bleierzlagerstätte von Mechernich.

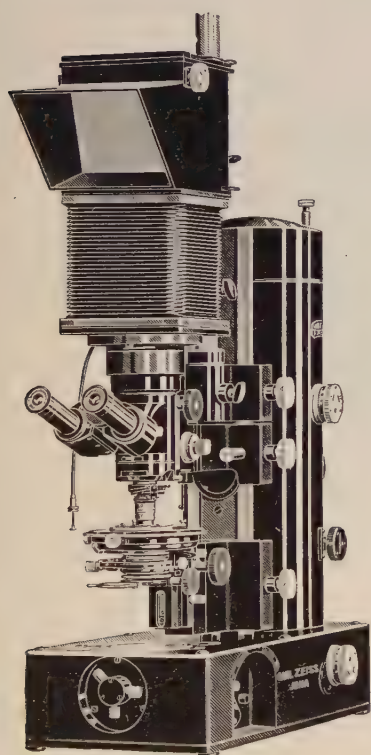
Die Sitzung in Idar-Oberstein, für die Herr EPPLE als Geschäftsführer bestellt war, wurde von etwa 50 Mitgliedern besucht. Es wurden hier 9 wissenschaftliche Vorträge gehalten, über die die folgenden Autoreferate berichten (vgl. S. XXX—LX). Aus der Geschäftssitzung am 16. August 10 Uhr ist mitzuteilen:

1. Der Vorsitzende stellt die ordnungsgemäße Einberufung und die Beschlußfähigkeit fest. Anwesend sind 44 Mitglieder.
2. Er widmet den Toten des vergangenen Jahres einen Nachruf: den Herren BRAUNS, Bonn, AULICH, Duisburg, REICHERT, Budapest, STOKLOSSA, Breslau.
3. Der Schriftführer bringt einen Bericht über die Mitgliederbewegung (11 Austritte, 42 Neuaufnahmen) und verliest in Vertretung des abwesenden Kassenwartes den Kassenbericht des abgelaufenen Geschäftsjahres. Auf Antrag der Kassenprüfer, der Herren HARTWIG und ZEDLITZ, wird dem Schatzmeister ohne Widerspruch Entlastung erteilt.
4. Der Vorsitzende bringt einen kurzen Jahresbericht und bespricht verschiedene Ereignisse des vergangenen Jahres. Es soll eine ABRAHAM-GOTTLÖB-WERNER-Medaille zur Ehrung verdienter Mineralogen geschaffen werden. Die Gesellschaft erteilt dem Vorstände die Ermächtigung, ein Statut dazu auszuarbeiten.
5. Der Leiter der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Herr Prof. MENTZEL (Berlin) spricht über den mineralogischen Forschungsdienst.
6. Die nächste Tagung wird wahrscheinlich in Wien und Graz stattfinden.

Der Geschäftsführer für die Aachener Sitzungstage war Herr EHRENBURG. Hier wurden 12 wissenschaftliche Vorträge abgehalten, deren Autoreferate ebenfalls nachstehend veröffentlicht werden. Etwa 50 Teilnehmer hatten sich dazu eingefunden.

ZEISS ULTRAPHOT

Das neue Universalgerät für alle mikroskopischen und mikrophotographischen Arbeiten:



Monokulare und binokulare
Beobachtung

Photographie

Kinematographie

Projektion

Projektionszeichnen

Alle Beleuchtungsarten

Stärkste und schwächste Ver-
größerungen

Druckschriften und weitere Auskunft kostenfrei

CARL ZEISS - JENA

Berlin - Hamburg - Köln - Wien



Süddeutsche Mineralienzentrale

Dipl.-Ing. W. Maucher

München 13 (Bayern) Schellingstraße 73

Mineralien: Schaustücke, Handstücke, lose Kristalle.

Geschlossene Sammlungen in jedem Umfang und nach jedem gewünschten Gesichtspunkt.

Lagerstättenmaterial: Einzelne Belegstücke und ganze Sammlungen aller wichtigeren Lagerstättentypen und der bekanntesten Vorkommen.

Analysenmaterial: Hüttenprodukte und Mineralien in reinen, aus-
gesuchten Stücken für Uebungen in Lötrohrprobierkunde, Probierkunde und
anorganischer Chemie.

Gesteine: Handstücke der wichtigsten Gesteinsarten und Belegstücke für all-
gemeine Geologie.

Versteinerungen: Große Auswahl in Fossilien aller Formationen, besonders aus
dem Unterdevon des Hunsrücks.

Schmucksteine: roh und geschliffen.

Detektormineralien: im Großen und einzeln. Woodmetall.

Geologenhämmer, Meisel, Härteskalen, Strichtafeln,
Anlegegoniometer, Lötrohrbedarfsartikel.

Einkauf.

Ansichtssendungen franko gegen franko.

Tausch

Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine

Ein Nomenklatur-Kompendium

Im Auftrage der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft
abgefaßt von

Prof. Dr.-Ing. W. Ehrenreich Tröger

Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule, Dresden

VI u. 360 Seiten

Vorzugspreis für die Mitglieder der D. M. G. geh. RM 14.—,
geb. RM 16.—. Der Vorzugspreis gilt nur bei direkter Bestellung.

Der Ladenpreis im Buchhandel beträgt geheftet RM 20.—

Verlag der Deutschen Mineralog. Gesellschaft e. V. in Berlin W 35
Koester Ufer 17

Postscheckkonto: Berlin Nr. 112 678

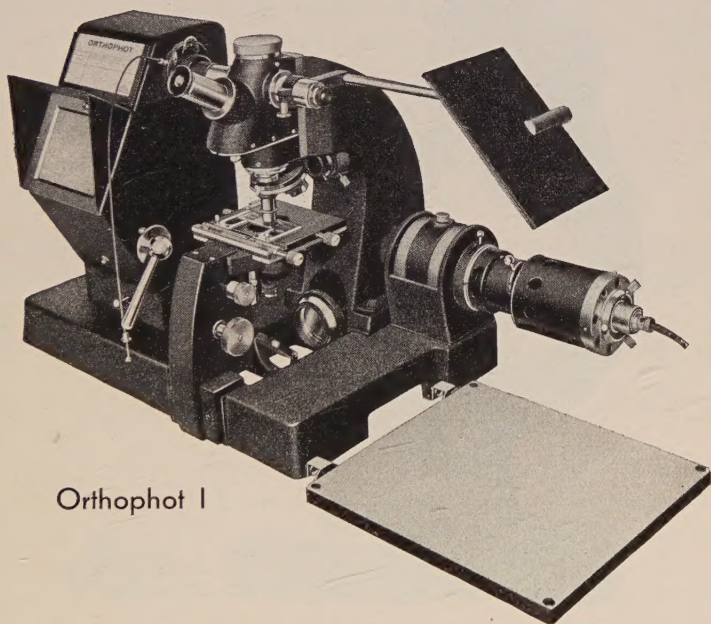
FUESS

Polarisations-Mikroskope

mit allen Ergänzungsapparaten herkömmlicher und neuester Art

Erz- und Werkstoff-Mikroskope und Mikrophotographische Einrichtungen

Mikroskop und Projektionsgerät „ORTHOPHOT“



Orthophot I

Integriervorrichtung „Sigma“

für die bequeme Anwendung der Analysenverfahren nach Shand

Komplette Spektralapparate u. Hilfsgeräte für metallurgische und geochemische Analysen

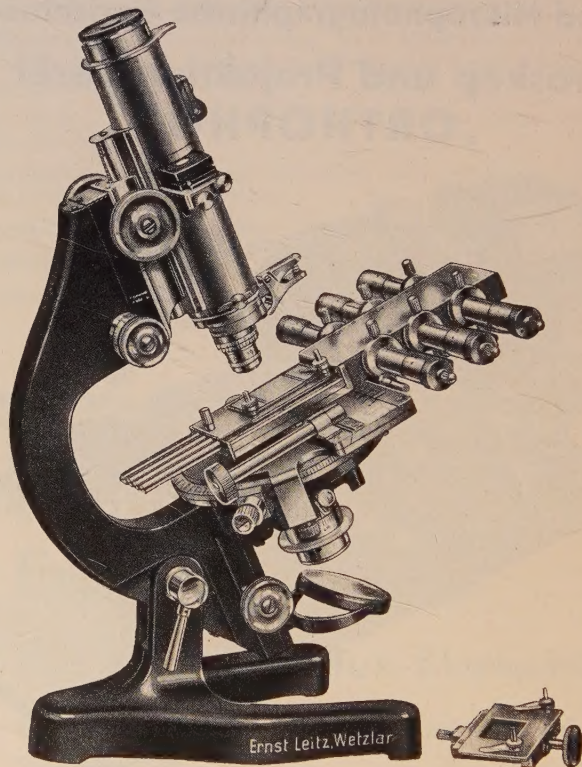
Verlangen Sie neueste Druckschriften

R. FUESS, BERLIN-STEGLITZ



Leitz

POLARISATIONS-MIKROSKOPE



Integrationstische

für das Shand'sche Analysenverfahren

Mineralogische Projektionsapparate

Fordern Sie unser unverbindliches Angebot!

ERNST LEITZ, WETZLAR

Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

Herausgeberin: Schweiz. Mineralogische und Petrographische Gesellschaft.

Erscheinen halbjährlich in Heften mit 11—12 Druckbogen, unter Mitwirkung sämtlicher schweizerischer Mineralogen und Petrographen und der mineralogischen Hochschulinstitute und bringen Arbeiten aus dem Gesamtgebiet der Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, mit besonderer Berücksichtigung der Alpen.

Bezugsbedingungen:

Für Mitglieder der Schweiz. Mineralogischen u. Petrographischen Gesellschaft gratis (Mitgliederbeitrag jährlich Fr. 20.—). Anmeldungen beim Aktuar, Prof. Dr. C. Burri, Mineralogisches Institut der E. T. H., Sonneggstr. 5, Zürich 6.

Abonnement pro Jahr (2 Hefte) Fr. 25.—. Anmeldungen beim Verlag A. G. Gebr. Leemann & Co., Zürich 2. Ältere Bände, soweit Vorrat, ebenda erhältlich.

THE AMERICAN MINERALOGIST

Journal of the Mineralogical Society of America

A monthly periodical devoted to articles on Mineralogy, crystallography, petrography and allied sciences. Back volumes may be purchased at \$ 3.00 per volume. Membership in the Society is \$ 3.00 per year which includes subscription price to the current volume. Volumes in recent years have contained about 600 pages. Inquiries should be sent to the treasurer.

Dr. Waldemar T. Schaller, U. S. Geological Survey, Washington, D. C., U. S. A.

Other officers of the Society for 1935 are: President, Dr. Clarence S. Ross (U. S. Geological Survey, Washington, D. C.); Vice-President, Dr. J. Ellis Thomson (University of Toronto, Toronto, Canada); Secretary, Dr. Paul F. Kerr (Columbia University, New York City); Editor, Dr. Walter F. Hunt (University of Michigan). Ann. Arbor, Michigan, U. S. A.

Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie u. Petrographie

Herausgegeben im Auftrag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

von

Prof. Dr. **G. Linck**, Jena (Bd. 1—6),

Prof. Dr. **A. Johnsen†**, Berlin (Bd. 7—10),

Prof. Dr. **W. Eitel**, Berlin (Bd. 10—18),

Prof. Dr. **C. W. Correns**, Rostock (ab Bd. 19)

	RM
1. Band. Mit 53 Abbild. im Text. IV, 290 S. gr. 8° 1911	9.—
2. Band. Mit 23 Abbild. im Text. IV, 304 S. gr. 8° 1912	10.50
3. Band. Mit 26 Abbild. im Text. IV, 320 S. gr. 8° 1913	10.—
4. Band. Mit 23 Abbild. im Text. IV, 384 S. gr. 8° 1914	12.50
5. Band. Mit 43 Abbild. im Text. III, 324 S. gr. 8° 1916	11.50
6. Band. Mit 46 Abbild. im Text. IV, 245 S. gr. 8° 1920	8.—
7. Band. Mit 23 Abbild. im Text. XI, 480 S. gr. 8° 1922	12.50
8. Band. Mit 33 Abbild. im Text. III, 234 S. gr. 8° 1923	8.—
9. Band. Mit 17 Abbild. im Text. III, 411 S. gr. 8° 1924	14.—
10. Band. Mit 69 Abbild. im Text. III, 310 S. gr. 8° 1925	14.—
11. Band. Mit 72 Abbild. im Text u. auf 1 Tafel. III, 358 S. gr. 8° 1927	17.—
12. Band. Mit 66 Abbild. i. Text u. 1 Porträttafel (G. Linck). IV, 336 S. gr. 8° 1927	20.—
13. Band. Mit 103 Abbild. im Text. IV, 320 S. gr. 8° 1929	20.—
14. Band. 1. Teil. IV, 74 S. gr. 8° 1929	5.—
14. Band. 2. Teil. Mit 37 Abbild. u. 6 Tabellen. IV, 217 S. gr. 8° 1930	15.—
15. Band. 1. Teil. Mit 1 Abbild. im Text. III, 72 S. gr. 8° 1931	5.—
15. Band. 2. Teil. Mit 7 Abbild. im Text. IV, 140 S. gr. 8° 1931	10.—
16. Band. 1. Teil. Mit 29 Abbild. im Text. IV, 146 S. gr. 8° 1931	10.—
16. Band. 2. Teil. Mit 25 Abbild. im Text. IV, 65 S. gr. 8° 1932	5.—
17. Band. 1. Teil. Mit 5 Abbild. im Text. IV, 74 S. gr. 8° 1932	5.—
17. Band. 2. Teil. Mit 37 Abbild. im Text. IV, 90 S. gr. 8° 1933	7.—
18. Band. 1. Teil. Mit 2 Abbild. im Text. IV, 68 S. gr. 8° 1933	4.50
18. Band. 2. Teil. Mit 16 Abbild. im Text. IV, 200 S. gr. 8° 1934	15.—
19. Band. 1. Teil. Mit 5 Abbild. im Text. IV, 72 S. gr. 8° 1935	5.—
19. Band. 2. Teil. Mit 19 Abbild. im Text. IV, 226 S. gr. 8° 1935	18.—
20. Band. 1. Teil. IV, 142 S. gr. 8° 1936	12.—
20. Band. 2. Teil. Mit 75 Abbild. im Text. IV, 314 S. gr. 8° 1936	22.—
21. Band. 1. Teil. Mit 16 Abbild. im Text. IV, 168 S. gr. 8° 1937	13.20
21. Band. 2. Teil. Mit 7 Abbild. u. 10 Tabellen. IV, 238 S. gr. 8° 1937	19.50
22. Band. 1. Teil. Mit 38 Abbild. im Text. II, 104 S. gr. 8° 1937	7.50
22. Band. 2. Teil. Mit 2 Abbild. im Text. II, 80 S. gr. 8° 1937	6.—

Mitglieder der D. M. G. erhalten die Bände zu Vorzugspreisen.